

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Аршинніков Дмитро Ігорович

УДК 620.197.6: 667:64

ДИСЕРТАЦІЯ

**Захисні покриття на основі модифікованих осадових крейд та
поліметилфенілсилоксана**

05.17.06 – Технологія полімерних і композиційних матеріалів

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Д.І.Аршинніков

Науковий керівник Свідерський Валентин Анатолійович,
доктор технічних наук, професор

Київ – 2019

АНОТАЦІЯ

Аршинніков Д.І. Захисні покриття на основі модифікованих осадових крейд та поліметилфенілсилоксана. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – «Технологія полімерних і композиційних матеріалів» – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2019.

На даний момент світовий ринок карбонату кальцію в лакофарбовій промисловості становить понад 1.2 млрд. доларів США.

Незважаючи на те що на території України існують потужні родовища осадових крейд, найбільш широко використовуваним матеріалом для лакофарбових покриттів залишається мікронізований кальцит турецького походження.

Це обумовлено тим що цей матеріал взято як основа для стартових рецептур і пряма заміна на вітчизняну сировину неможлива через відмінності фізико-хімічних, гранулометричних і поверхневих властивостей цих двох мінералогічних типів карбонату кальцію.

З огляду на це, актуальним є проведення досліджень складу та фізико-хімічних властивостей осадових крейд зокрема, властивостей поверхні, розробки методів регулювання технологічних і експлуатаційних властивостей захисних покриттів на їх основі.

Мета даної роботи-створення технології для отримання кремнійорганічних захисних покриттів на основі українських осадових крейд.

Для досягнення цієї мети сформульовані наступні завдання:

- провести порівняння складу і властивостей турецьких кальцитів і українських осадових крейд;
- провести порівняльну оцінку властивостей поверхні цих матеріалів;

- розробити метод обробки поверхні найбільш придатних марок українських крейд, встановити вплив модифікації на взаємодію їх поверхні з поліметілфенілсілоксановим плівкоутворювачем;
- встановити вплив обробки поверхні наповнювачів, на кінцеві фізико-хімічні та експлуатаційні властивості покриттів;
- розробити ряд відповідних кремнійорганічних захисних покриттів з поліпшеними експлуатаційними характеристиками;
- реалізувати результати досліджень в промислових умовах, а саме створити технічну документацію і випустити дослідно-промислову партію лакофарбового матеріалу.

В якості основних матеріалів для проведення роботи були обрані осадові крейди з різних родовищ України (Новгород-сіверського, Сумського, Слов'янського, Вовчярівського, Березанського).

Як матеріали порівняння використані найбільш широко використовувані турецькі мікронізовані кальцити: Omyacarb, Normcal, Anacarb.

Модифікацію поверхні наповнювачів виконували за допомогою кремнійорганічних модифікаторів - метилсіліконатів натрію і калію, а також поліметилглідсілоксану. В якості полімерного плівкоутворювача - поліметілфенілсілоксан в складі лаку КО-08.

З метою встановлення складу мінеральних матеріалів використовувалися такі методи як рентгенофлуоресцентний аналіз, дифрактометрія і інфрачервона спектроскопія. Останнім методом також визначався склад функціональних груп на поверхні, а також оцінювалася ефективність її модифікації. Взаємодія на міжфазній межі досліджувалася методами статичної адсорбції і реологічно. Властивості поверхні дисперсних матеріалів визначені методами адсорбції аргону за БЕТ, змочування при натіканні. Геометрія частинок була встановлена методом скануючої електронної мікроскопії.

Результати рентгенофлуоресцентного аналізу вказують на те, що основним елементом у всіх аналізованих матеріалах є кальцій. У порівнянні з турецькими

кальцитами його зміст в осадових крейдах знижено за рахунок збільшення вмісту домішок - кремнію (до 2,1) і заліза (до 0,6 мас. %).

Найбільш забрудненим домішками при цьому виявляється сировина Новгород-Сіверського кар'єра, а осадова крейда Сумського родовища показує найменші рівні вмісту домішок, наближаючись за цими показниками до турецького кальциту.

Показано, що турецькі карбонати кальцію складаються в основному з кальциту і доломіту, а осадові крейди додатково містять арагоніт.

Відносна інтенсивність смуг поглинання, характерних для валентних коливань зв'язку О-Н в складі адсорбційної води вище для осадових крейд ніж для кальцитів, що говорить про знижену активності поверхні останніх. Це обумовлює необхідність поверхневої обробки крейд для зниження активності по відношенню до води.

Дослідження методом електронної мікроскопії показує що конфігурація частинок кальцитів - уламкова, в той час як частки українських матеріалів більш обкатані, і містять більшу кількість тонкодисперсної фракції.

Склад поверхні і мінеральний склад в свою чергу визначають показники змочування і енергію поверхні матеріалів. Так, турецький кальцит характеризується порівняно високим кутом змочування - 31 градус, в той час як українські матеріали - в межах від 21 до 35 градусів.

Питома поверхня турецького наповнювача також знижена в 1,5-2 рази в порівнянні з цим показником у українських крейд, що визначається меншим значенням середнього розміру часток останніх.

Відповідно до цього співвідноситься і показник адсорбції води, який для турецького матеріалу в 2-3 рази нижче ніж для крейд вітчизняних родовищ. Активність поверхні і її розвиненість також визначають технічний показник олієємності, мінімальне значення якого (19 г на 100 г) характерно саме для цього матеріалу.

З огляду на ці показники був зроблений висновок про необхідність зниження поверхневої активності українських крейд. Оскільки система, в якій їх планувалося

використовувати містила поліметилфенілсилоксановий плівкоутворювач. В якості модифікаторів було вирішено використовувати сумісні із зазначеним полімером кремнійорганічні сполуки, а не традиційну стеаринову кислоту.

Для подальшої роботи було обрано крейди марок МТД та ММС-2 як найбільш близькі за показниками до турецьких аналогів.

Модифікацію поверхні здійснювали шляхом механоактивації в кульовому млині в присутності кремнійорганічних модифікаторів. Ефективність її оцінювалася по зміні змочуваності водою. Після механоактивації вона знижується практично в 8 разів (з 0,3 до 0,04 для найефективнішого модифікатора – поліметилгідридсилоксана).

Ця зміна - наслідок зниження полярності поверхні, що виражається в зниженні умовного тангенса кута діелектричних втрат. Очевидний оптимум концентрацій модифікатора знаходиться в межах 0,2-0,4 мас. %.

Методами повного термічного аналізу та ІЧ-спектроскопії зафіксовано позитивний вплив кремнійорганічних ПАР при формуванні конденсаційної структури системи крейда - ПМФС за рахунок підвищення кількості щепленого полімеру (до 1 мас.%),

Показано, що модифікатор збільшує взаємодію в системі наповнювач - плівкоутворювач: значення статичної адсорбції полімеру збільшуються максимально до 25% в порівнянні з немодифікованим крейдою. Найбільш ефективним модифікатором в цьому випадку є поліметилгідридсилоксан.

Це збільшення взаємодії також підтверджується зниженням меж плинності до 2,5 раз: з 80 до 30 Па при використанні кремнійорганічних модифікаторів у порівнянні з вихідним матеріалом.

Таким чином, отримані результати свідчили про підвищення сумісності в системі плівкоутворювач-наповнювач після попередньої модифікації. Для вивчення впливу цього підвищення на експлуатаційні властивості покриттів були обрані агресивні фактори навколишнього середовища, з якими взаємодіють захисні покриття конструкційних матеріалів і механізмів при експлуатації. Ці властивості були оцінені також на різних підкладках - сталі, силікатних матеріалах.

Покриття на основі модифікованих крейд на сталевий підкладці на початку випробувань володіють більш високими водовідштовхувальними властивостями, адгезією і мікротвердістю. В умовах атмосферного старіння ці показники знижуються, але в меншій мірі в порівнянні з композиціями на необробленій крейді.

У корозійному середовищі (3% водний розчин хлориду натрію) покриття на основі крейди з поліметилгідрідсілоксановим модифікатором після 30 днів випробування характеризуються підвищеною в 2,7 рази ізоляційною здатністю в порівнянні з покриттями на необробленій крейді. Ця тенденція підтверджується і при розгляді зміни кута змочування покриттів: без модифікатора ці значення зменшуються на 30 градусів, а з модифікатором - всього на 14.

На пористій підкладці (керамічна цегла) під дією факторів штучного старіння спостерігаються ті ж тенденції що і на сталевому субстраті: необроблений наповнювач забезпечує збереження значень кута змочування на рівні 78 град, а при використанні одного з найкращих модифікаторів цей показник становить 86 град.

Особливо характерним для систем є зміна значень адгезії в ході випробувань: тільки системи на основі наповнювача модифікованого поліметилгідрідсілоксаном зберігають її на рівні 2 балів.

Стійкість покриттів до дії хімічно агресивних середовищ розглядалася на прикладі 10% -ного розчину соляної кислоти. Встановлено, що наповнювач збільшує ізоляційну здатність покриття на 16% в порівнянні з лаковими покриттями. Модифікація дозволяє домогтися збільшення стійкості на 42% від початкової внаслідок зниження дифузії іонів з агресивного середовища до підкладки.

Розроблені покриття проявляють досить високу стійкість до вібраційного впливу. Адгезія покриттів на основі крейд, модифікованих поліметилгідрідсілоксаном і метилсілконатом калію зберігається на вихідному рівні, значення кутів змочування і мікротвердість змінюються незначно.

Показано що модифікація поверхні наповнювача дозволяє збільшити стійкість покриттів до дії кремнійорганічних покриттів на металах і пористих

керамічних підкладках. Розроблено лінійка атмосферо- і хімічно стійких покриттів, стійких до кліматичних чинників і вібрації.

Таким чином, з використанням незалежних методів фізико-хімічного аналізу проведено комплексну оцінку вітчизняних осадових крейд різних регіонів України в частині ефективності їх застосування для наповнення лакофарбових матеріалів (хімічний і мінералогічний склад, вміст води та органічної складової, дисперсність і питома поверхня, її енергетичний стан) у порівнянні з турецькими кальцитами.

Встановлено, що осадова крейда характеризується великою однорідністю хімічного складу (вміст CaO коливається в межах 53,4 – 55,0 мас.%) та містить модифікації CaCO₃: кальцит, доломітизований кальцит і арагоніт. Дисперсність їх вища у порівнянні з турецькими кальцитами (вміст тонкодисперсних фракцій до 96,3 мас.%, а питома поверхня по БЕТ більша до 2 м²/г). Змочуваність при натіканні водою крейд не поступається мармуру, тоді як ксилолом може бути більшою в 1,6 і умовного тангенса кута діелектричних втрат в 2,2 рази.

Запропоновано з метою цільової зміни фізико-хімічних властивостей крейди та максимальної їх адаптації до вимог в частині ефективних наповнювачів кремнійорганічних захисних покриттів здійснювати їх механоактивацію в присутності силосанів з групами ≡Si-OK, ≡Si-ONa, ≡Si-H. встановлено, що їх оптимальні концентрації складають 0,2 – 0,4 мас. %, ефективність застосування зростає в ряду: поліметилгідридсилосан > метилсиліконат калію > метилсиліконат натрію. Змочуваність водою може зменшуватись більш ніж у 8 разів. Відмічено каталізує вплив модифікаторів на процеси поліморфних перетворень.

Виявлено позитивний вплив силосанів-модифікаторів на процеси взаємодії осадової крейди з поліметилфенілсилосаном на етапі суміщення. Адсорбція плівкоутворювання збільшується до 25 мас. %, знижуються напруги зсуву (до 2,5 разів) і в'язкість, має місце більш повний розвиток процесів структуроутворення на стадіях гомогенізації (до 30 %) та конденсації. Сформульовано технічні вимоги до технологічного процесу отримання композицій для захисних покриттів.

Розроблено оптимальний склад кремнійорганічних покриттів на основі модифікованої крейди і поліметилфенілсилосана з технологічними параметрами

на рівні: робоча в'язкість по ВЗ-246 – 18 ... 23 сек., сухий залишок 53 ... 68 мас. %, покривельна здатність 130 ... 150 г/м², міцність да згину – 1 мн. Виявлено позитивний вплив кремнійорганічних модифікаторів в частині формування конденсаційної структури покриттів на поверхні металів (сталь 3, сплав АМГ) за рахунок збільшення дифузії іонів кремнію та кальцію на 1 – 6 мкм та зниження внутрішніх напруг на 2,0 – 3,5 МПа.

Встановлено, що за ступенем підвищення стійкості покриттів на основі модифікованої крейди силосани розміщуються в ряду: поліметилгідридсилосан > метилсиліконат натрію > метилсиліконат калію. Вид осадової крейди суттєвого значення не має. Їх деструкція носить переважно поверхневий характер, про що свідчить найбільш відчутне зростання змочуваності водою (до 20° при комплексній дії атмосферних факторів).

Дана кількісна оцінка захисту (крайовий кут змочування водою, адгезія, мікротвердість, міцність) розробленими покриттями різних матеріалів (сталь, бетон, керамічна цегла) від дії широкого спектру деструктивних чинників в процесі експлуатації (вібрація, ударні навантаження, корозійні середовища (NaCl, HCl), γ -випромінювання, тепловологе старіння).

Випущено дослідну партію покриття для сталі на основі модифікованої крейди об'ємом 10 т. Розроблено технологічний регламент на виробництво кремнійорганічних композицій та проект технічних умов.

Ключові слова: поліметилфенілсилосан, захисні покриття, крейда, карбонат кальцію, силіконат, гідроксосилан, реологія, змочування, кут змочування, адсорбція, атмосферостійкість, корозійна стійкість.

SUMMARY

Arshinnikov D.I. Protective coatings based on modified sedimentary chalk and polymethylphenylsiloxane. - Qualification scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation for obtaining the scientific degree of the candidate of technical sciences on the specialty 05.17.06 - Technology of polymeric and composite materials. - National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kiev Polytechnic Institute", Kyiv, 2019.

At the present time, the global market for calcium carbonate in the paint and coatings industry is over 1.2 billion US dollars.

Despite the fact that there are powerful deposits of sedimentary chalk on the territory of Ukraine - the most widely used material for paint and varnish coatings is the micronised Turkish calcite.

This is caused by the fact that this material is taken as the basis for starting formulations and direct replacement on domestic raw materials is impossible due to differences in the physico-chemical, granulometric and surface properties of these two types of calcium carbonate.

Thus, it is important to conduct studies on the composition and physico-chemical properties of sedimentary chalk in the scope of the surface properties on the development of methods for controlling the technological and operational properties of protective coatings on their basis.

The purpose of this work is to create a technology for the production of silicon-based protective coatings based on Ukrainian sedimentary chalk.

To achieve this goal the following tasks were formulated:

- To compare the composition and properties of Turkish calcite and Ukrainian sedimentary chalk;
- To conduct a comparative assessment of the surface properties of these materials;
- to develop a method of surface treatment of the most suitable brands of Ukrainian chalk, to establish the influence of modification on the interaction of their surface with polymethylphenylsiloxane film film;

- To establish the influence of surface treatment of fillers on the final physical and chemical and operational properties of the coatings;
- to develop a number of appropriate silicon-organic protective coatings with improved espuatatsionnymi characteristics;
- to realize research results in industrial conditions, namely to create technical documentation and to release a pilot-industrial batch of paint and varnish material.

For this work, sedimentary chalk from different deposits of Ukraine (Novgorod-Seversk, Sumy, Slavyansk, Vovcheyarivsky, Berezanskoe) were selected.

The comparative materials used are Turkish micronized calcite: Omycarb, Normcal, Anacarb.

For the surface treatment of the filler, there were selected cream-modifying modifiers - metylesiliconate sodium and potassium, as well as polymethylhydri-siloxane.

As polymeric film-forming - polymethylphenylsiloxane in the compound KO-08.

In order to characterize the composition of mineral materials, such methods as X-ray fluorescence analysis, diffractometry and infrared spectroscopy were used. The latter method also determined the composition of functional groups on the surface, as well as evaluated the effectiveness of its modification. Interaction on the interfacial boundary was studied by methods of static adsorption and rheologically. Properties of the surface of the materials were determined by the method of BET and Deryagina. Particle geometry - by scanning electron microscopy.

The main element in all of the analyzed materials is calcium. In comparison with Turkish calcite, its content in the sedimentary calcite has been reduced due to an increase in the content of impurities - silicon (up to 2.1%) and iron (up to 0.6%).

The most contaminated is the raw material of the Novgorod-Siverskyi deposit, and the sedimentary chalk of the Sumy deposit shows the lowest levels of the content of impurities, approaching these indicators to the Turkish calcite.

The method of spectroscopy shows that Turkish calcium carbonates consist mainly of calcite and dolomite, and sedimentary chalk - additionally contain aragonite.

The relative intensity of the absorption bands related to O-H vibrational linkage in the adsorption water is higher for sedimentary chalk calcite, which suggests a reduced

activity of the surface of the latter. And also causes the need for surface treatment of chalk to reduce activity in relation to water.

The study by a scanning electron microscope shows that the configuration of the calcite particles is fragmented, while the particles of Ukrainian materials are more smooth up and contain more finely divided fractions.

The composition of the surface and the mineral composition in turn determine the wetting and energy of the surface of the materials. Thus, the Turkish calcite is characterized by a relatively high wetting angle of 31 degrees, while Ukrainian materials range from 21 to 35 degrees.

The specific surface of the Turkish filler is also reduced by 1.5-2 times compared to this indicator in the Ukrainian Cretaceous, which is determined by the smaller mean value of the latter particles.

In accordance to this, the index of adsorption of water, which for the Turkish material is 2-3 times lower than for the domestic calcite deposits. The surface activity and its development also determine the technical index of oil content, the minimum value (19 g per 100 g) is characteristic of this material.

Taking into account these indicators, the need of surface activity reduction for the Ukrainian chalks is assumed. Since the system in which they were intended to be used contained polymethylphenylsiloxane film-forming agents, it was decided to use organosilicon compounds for the surface treatment, and not traditional stearic acid.

For further work, chalk brands of MTD and MMS-2 were selected as the closest to the Turkish counterparts.

Modification of the surface was carried out by mechanical activation in a ball mill in the presence of silicon-organic modifiers.

The modification efficiency was assessed by changing the water's wettability. As can be seen, after mechanical activation, it is reduced by almost 8 times: from 0.3 to 0.04 for the most effective modifier - polyethylene hydridsiloxane.

This change is a consequence of decreasing the polarity of the surface, which is expressed in the decrease of the tangent of the angle of dielectric losses. In this graph, the

optimum of the modifier concentrations is obvious - it is within the range of 0.2-0.4 wt. %

By the methods of complete thermal analysis and IR spectroscopy, positive influence of silicon organic surfactants was noted during the formation of the condensation structure of the chalk system - PMFs due to the implementation of the amount of grafted polymer (up to 1% by weight), the increase in the CaCO_3 dissociation temperature at 5 - 7 °C, the thermal stability of the PIC and the occurrence new connections in researched filled systems.

It is shown that the modifier increases the interaction in the system surface of the filler - film formers: the value of the static adsorption of the polymer increases by a maximum of 25% compared with unmodified chalk. The most effective modifier in this case is also polymethylhydrosiloxane.

This increase in interaction is also confirmed by a decrease in the yield strength up to 2.5 times: from 80 to 30 Pa when using silicon-organic modifiers compared to the starting material.

Thus, the results obtained showed an increase in compatibility in the film-forming filler system after the joint modification. To study the influence of this increase on the operational properties of the coatings were selected aggressive environmental factors, which interact protective coatings of structural materials and mechanisms during operation. These properties were also evaluated on different substrates - steel, silicate materials.

The coating on the basis of modified chalk on the steel lining first have higher water repellent properties, adhesion and microhardness. In conditions of atmospheric aging, these indicators are reduced, but to a lesser extent compared with compositions on untreated chalk.

In a corrosive environment (3% aqueous solution of sodium chloride), the coating on the basis of chalk with polymethylethyhydroisiloxane modifier after 30 days of testing is characterized by an increased 2.7 times the insulation capacity compared with the coatings on untreated chalk. This trend is confirmed also when considering the change in

the angle of wetting the coatings: without the modifier, these values are reduced by 30 degrees, and with the modifier - only 14.

On the porous substrate (ceramic brick), under the influence of factors of artificial aging, the same tendencies are observed on the steel substrate: the raw filler provides the preservation of the values of the angle of inclination at 78 degrees, and when using one of the best modifiers, this figure is 86 deg.

Particularly characteristic for systems is the change in the values of adhesion during the tests: only systems based on the filler modified with polymethylhydrosiloxane retain it at 2 points.

The stability of coatings to the action of chemically aggressive media was considered on an example of a 10% solution of hydrochloric acid. As you can see, the filler increases the insulation capacity by 16% compared to varnish coatings. The modification makes it possible to increase the resistance by 42% from the initial due to the reduction of diffusion of ions from the aggressive medium to the substrate.

Developed coatings exhibit high enough resistance to vibration exposure. The adhesion of the coatings based on chalk, modified with polymethylhydrosiloxane and potassium metasilicate is maintained at the original level, the values of the wetting angles and microhardness vary slightly.

Thus, it has been shown that the modification of the surface of the filler can increase the stability of silicon organic coatings on metals and porous ceramic substrates. A line of atmospheric and chemically resistant coatings resistant to climatic factors and vibration has been developed.

Thus, using independent methods of physico-chemical analysis, a comprehensive assessment of the domestic sedimentary chalk of different regions of Ukraine was carried out in terms of the effectiveness of their application to fill paint and coatings materials (chemical and mineral composition, water content and organic content, dispersion and specific surface, its energy status) in comparison with Turkish calcite.

It was established that sedimentary chalk is characterized by a high homogeneity of the chemical composition (CaO content ranges from 53.4 to 55.0% by weight) and contains modifications of CaCO_3 : calcite, dolomitic calcite and aragonite. Their dispersity

is higher in comparison with Turkish calcite (the content of fine particles is up to 96.3% by weight, and the specific surface of the BET is greater than 2 m²/g). The water absorption of chalk is not inferior to marble, while for xylene may be 1.6 and the standard tangent of the dielectric loss angle is 2.2 times higher.

It is proposed for the purpose of the target change of physico-chemical properties of the chalk and their maximum adaptation to the requirements in the part of effective fillers of silicon organic protective coatings to carry out their mechanoactivation in the presence of siloxanes with the groups $\equiv\text{Si-OK}$, $\equiv\text{Si-OHNa}$, $\equiv\text{Si-N}$. It was found that their optimal concentrations are 0.2 - 0.4 wt. %, the effectiveness of the application increases in a row: polymethylhydrosiloxane > potassium methylsiliconate > sodium methylsiliconate. Water absorption can be reduced by more than 8 times. The catalytic influence of modifiers on the processes of polymorphic transformations is noted.

The positive influence of siloxane modifiers on the processes of interaction of sedimentary chalk with polymethylphenylsiloxane during the mixing phase was revealed. Adsorption of film formation is increased up to 25 mass. %, shrinkage stresses (up to 2.5 times) and viscosity are reduced, there is a more complete development of the processes of formation in the stages of homogenization (up to 30%) and condensation. The technical requirements for the technological process of obtaining compositions for protective coatings are formulated.

The optimum composition of silicon-based coatings on the basis of modified chalk and polymethylphenylsiloxane are developed with the technological parameters as follows: viscosity on VZ-246 - 18 - 23 sec., dry residue 53 - 68 mass. %, hiding power 130 ... 150 g/m², elasticity - 1 mm. The positive effect of silicon organic modifiers in the formation of the condensation structure of coatings on the surface of metals (steel 3, AMG alloy) was found due to increased diffusion of silicon and calcium ions by 1 - 6 μm and reduction of internal stresses by 2.0 - 3.5 MPa.

It is established that the degree of stability increase for coatings based on siloxane modified chalk in the series: polymethylhydrosiloxane > sodium methyl siliconate > potassium methylsiliconate. The type of sedimentary chalk does not matter. Their

destruction is mainly superficial, as evidenced by the most significant increase in wettability of water (up to 20 ° with complex action of atmospheric factors).

The given quantitative assessment of protection (water contact angle, adhesion, microhardness, strength) is developed by coatings of various materials (steel, concrete, ceramic brick) from the action of a wide range of destructive factors during operation (vibration, shock loads, corrosive media (NaCl, HCl) , γ -radiation, atmospheric aging).

A pilot batch of coating for steel on the basis of modified chalk with a volume of 10 tons was issued. The technological regulation for the production of silicon organic compositions and the draft specifications have been developed.

Key words: polymethylphenylsiloxane, protective coatings, chalk, calcium carbonate, silicone, hydroxosilane, rheology, wetting, wetting angle, adsorption, weather resistance, corrosion resistance

Список публікацій здобувача:

1. Аршинніков Д. І. Порівняльний аналіз мінералогічного складу природної крейди родовищ України / Д. І. Аршинніков, В. А. Свідерський. // Технологический аудит и резервы производства. – 2015. – №4. – С. 7–11.
2. Аршинніков Д. І. Дослідження фізико-хімічних властивостей поверхні осадових крейд вітчизняних родовищ / Д. І. Аршинніков, В. А. Свідерський. // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2015. – №4. – С. 17–22.
3. Аршинніков Д. І. Дисперсність і морфологія природної крейди родовищ України / Д. І. Аршинніков, В. А. Свідерський. // ScienceRise. – 2015. – №8. – С. 18–21.
4. Аршинніков Д. І. Склад, структура і дисперсність природної крейди родовищ України [Текст] / Д. І. Аршинніков, В. А. Свідерський, Л. А. Нудченко. // Вісник НТУУ “КПІ”. – Київ, 2016. – №1 (15) – С. 103–107.
5. Investigation of the modification process of natural sedimentary calcite by organosilicon compounds / D.Arshinnikov, V. Sviderskiy, O. Myronyuk, D. Baklan. // Технологический аудит и резервы производства. – 2017. – №5. – С. 19–23.
6. Аршинніков Д. І. Лакофарбова кремнійорганічна композиція. Патент України 113208, Січ 25, 2017.
7. Кремнійорганічні покриття для захисту матеріалів з різним ступенем деформативності / Д. І.Аршинніков, В. А. Свідерський, К. В. Осауленко, Н. В. Мережко. // International Scientific and Practical Conference "World Science". – 2015. – №1. – С. 10–15.
8. Вплив кремнійорганічних модифікаторів на реологічні властивості в композиціях осадова крейда – поліфенілсилоксан / Д. І.Аршинніков, Д.В. Баклан // XI міжнародна науково-технічна web-конференція «Композиційні матеріали». – 2018. – С. 8-11.

ЗМІСТ

	Стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	20
ВСТУП	21
РОЗДІЛ 1. ОСОБЛИВОСТІ СКЛАДУ ТА СТРУКТУРИ ЗАХИСНИХ АТМОСФЕРОСТІЙКИХ ПОКРИТТІВ	26
1.1. Атмосферостійкість захисних лакофарбових покриттів	26
1.2. Кремнійорганічні плівкоутворювачі в складі атмосферостійких покриттів	30
1.3. Наповнювачі в складі полімерних тонкошарових покриттів	35
1.4. Вимоги до наповнювачів, які використовуються в складі захисних лакофарбових матеріалів	40
1.5. Визначення мети та вибір предмету та об'єкту дослідження	41
1.6. Висновки до розділу 1	44
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТІВ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ	45
2.1. Компоненти атмосферостійких покриттів	45
2.1.1 Технічні та експлуатаційні властивості плівкоутворювача	47
2.1.2 Наповнювачі дослідних покриттів	48
2.1.3 Хімічний склад та властивості кремнійорганічних модифікаторів поверхні наповнювачів	49
2.2. Методи дослідження	52
2.2.1. Методи дослідження властивостей наповнювачів	52
2.2.2. Методи дослідження властивостей плівкоутворювачів та взаємодії на межі полілу фаз плівкоутворювач-наповнювач	56

2.2.3. Методи дослідження експлуатаційних властивостей композиційних покриттів	59
2.2.4 Математична обробка результатів дослідження	62
2.3. Висновки до розділу 2	62
РОЗДІЛ 3 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВІТЧИЗНЯНОЇ ОСАДОВОЇ КРЕЙДИ ТА ЇХ ПОРІВНЯЛЬНА ОЦІНКА	64
3.1. Хімічний і мінералогічний склади карбонатів кальцію	64
3.2. Дисперсність, структура і питома поверхня осадової крейди	79
3.3. Фізико-хімічні властивості поверхні дисперсних карбонатів кальцію	87
3.4. Висновки до розділу 3	93
РОЗДІЛ 4 ПРОЦЕСИ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ МОДИФІКОВАНИЙ КАРБОНАТ КАЛЬЦІЮ – ПОЛІМЕТИЛГРАНІЛСИЛОКСАНИ	95
4.1. Вплив модифікування осадової крейди кремнійорганічними сполуками на властивості її поверхні.	96
4.2. Особливості складу і структури модифікованої осадової крейди.	102
4.3. Система модифікована осадова крейда – поліметилфенілсилоксан і її властивості	111
4.4. Висновки до розділу 4.	118
РОЗДІЛ 5 ТЕХНОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ЕКСПЛУАТАЦІЙНА НАДІЙНІСТЬ ПОКРИТТІВ З МОДИФІКОВАНОЮ ОСАДОВОЮ КРЕЙДОЮ	120

5.1. Технологічні властивості покриттів на основі системи модифікована осадова крейда – поліметилфенілсилоксан	120
5.2. Дослідження стійкості покриттів на основі модифікованої осадової крейди до дії атмосферних факторів.	128
5.3. Оцінка стійкості покриттів з модифікованою осадовою крейдою в процесі експлуатації.	137
5.4. Висновки до розділу 5.	144
ВИСНОВКИ	146
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	148
ДОДАТОК А Список публікацій здобувача	163
ДОДАТОК Б Акт впровадження дослідно-промислової партії	165

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ПОС	поліорганосилоксан
ЛФП	лакофарбове покриття
ПУ	плівкоутворювач
ГКЖ	кремнійорганічна рідина
МТД	Осадова крейда МТД-1 сумського родовища
ММС	Осадова крейда ММС-2 сумського родовища
КО-08	Поліметилфенілсилоксановий лак марки КО-08
БЕТ	Метод визначення адсорбційної здатності дисперсних матеріалів за адсорбцією аргону у відповідності до теорії Брунауера, Емета та Теллера
ПАР	Поверхнево-активна речовина
СЕМ	Скануюча електронна мікроскопія
ПМФС	Поліметилфенілсилоксан

ВСТУП

Актуальність теми. Карбонатні наповнювачі, зокрема карбонат кальцію, являються одними із найбільш використовуваних в лакофарбовій промисловості. На даний момент їх світовий ринок складає більше 1,2 млрд. доларів США при умові, що вміст карбонатів в складі фарб може коливатись в межах від 10 до 60 мас. %. У країнах ЄС карбонат кальцію у формі кристалічного мармуру й аморфної крейди становить 80-90 % всіх використовуваних наповнювачів для водно-дисперсійних фарб.

Основним мінералом цих матеріалів являється кальцит, який в першому випадку має крупнокристалічну, а в другому – мікрокристалічну структуру. Тому наповнювачі на основі дисперсного мармуру мають високий коефіцієнт відбиття, нижчу оліємісткість, значно меншу гідрофільність та хімічну активність порівняно з крейдою.

Не зважаючи на наявність в Україні потужних родовищ карбонатів (зокрема осадових крейд), найбільш широко використовуваним наповнювачем в складі ЛФМ залишаються мікронізовані кальцити переважно турецького виробництва. Такий розклад пояснюється їх застосуванням в складі стартових рецептур та відсутністю інформації стосовно доцільності і ефективності використання вітчизняних осадових крейд. Запаси останньої в Україні практично необмежені, наявні значні обсяги видобування, а поклади мармуру метаморфічного походження досить незначні.

Дисертаційна робота спрямована на вивчення фізико-хімічних властивостей осадових крейд основних вітчизняних родовищ, оцінку ефективності застосування в якості наповнювачів ЛФП у порівнянні з імпортними аналогами, розробку ефективних методів керування їх експлуатаційними і технологічними властивостями. Важливим аспектом при цьому є об'єктивна оцінка та аналіз впливу наповнювачів на основі осадової крейди на структуру і фізико-хімічні властивості ЛФП, розкриття його механізмів та прогнозування на їх основі експлуатаційних властивостей, надійності і довговічності кремнійорганічних захисних покриттів з використанням модифікованої осадової крейди.

Тому питання дослідження особливостей модифікування осадової крейди силосанами, розробка засад одержання функціональних захисних покриттів на основі поліметилфенілсилоксана є актуальним завданням технології полімерних композиційних матеріалів, що складає важливу науково-технічну проблему.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів Національного технічного університету України «Київський політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського» в рамках ініціативної теми "Розробка технології одержання полімерних плівок з підвищеними фізико-механічними властивостями в процесі їх просторового структурування" (номер держреєстрації 0110U006030).

Здобувач безпосередньо брав участь у науково-дослідних роботах з теми дисертації у 2014-2018 рр.

Мета і задачі дослідження. Мета роботи – розробка фізико-хімічних засад застосування вітчизняних наповнювачів на основі осадової крейди в складі вітчизняних наповнювачів на основі осадової крейди в складі тонкошарових полімерних кремнійорганічних покриттів та оцінка їх експлуатаційної ефективності застосування.

У відповідності з поставленою метою вирішувались такі основні задачі:

- дослідити особливості хімічного та мінералогічного складу осадових крейд вітчизняних родовищ, оцінити змочуваність і енергетичний стан їх поверхні, ступінь її розвиненості, активності та дисперсності;

- провести порівняння основних властивостей осадової крейди та широко вживаних наповнювачів із дробленого мармуру та хімічно осадженої крейди в частині інгредієнтів ЛФП;

- оцінити ефективність регулювання властивостей поверхні осадової крейди шляхом механоактивації в присутності кремнійорганічних сполук з різними функціональними групами біля атома кремнію, за рівнем зміни її змочуваності і питомої поверхні;

- визначитись з ефективністю методів поєднання модифікованої крейди з поліметилфенілсилоксаном, дослідити процеси взаємодії в системі за рівнем адсорбційної активності і реологічними властивостями та можливих поліморфних перетворень й формування нових зав'язків;

- розробити оптимальні склади кремнійорганічних покриттів на базі модифікованої осадової крейди, оцінити їх технологічні, фізико-хімічні властивості, довговічність та надійність захисту при дії експлуатаційних факторів;

- провести дослідно-промислову апробацію розроблених кремнійорганічних покриттів і технології їх одержання та розробити нормативно-технічну документація виробництва композитів.

Об'єкт дослідження – модифікуючий вплив механоактивації осадової крейди в присутності силоксанів з різними функціональними групами біля атома кремнію на структуру та експлуатаційні властивості поліметилфенілсилоксанових покриттів.

Предмет дослідження – захисті покриття на основі поліметилфенілсилоксана, наповнені модифікованою вітчизняною осадовою крейдою.

Методи дослідження. Експериментальні дані отримані з використанням стандартних методів вивчення фізико-технічних властивостей наповнювачів, спеціальних методик для дослідження змочуваності, адсорбції і реології наповнених систем та сучасних методів дослідження: рентгенофлуоресцентного і рентгеноструктурного, комплексного термічного аналізів, електронної мікроскопії, ІЧ-спектроскопії. Обробка результатів експериментів здійснена методами математичної статистики.

Наукова новизна одержаних результатів. В результаті теоретичних та експериментальних досліджень одержані наступні результати:

1. Уперше, з використанням незалежних методів фізико-хімічного аналізу, проведено комплексну оцінку вітчизняних осадових крейд на предмет ефективності їх застосування в якості наповнювачів ЛФП (хімічний і

мінералогічний склад, вміст води і органічної складової, дисперсність і питома поверхня, її ліофільно-ліофобний баланс) у порівнянні зі турецькими кальцитами.

2. Запропоновано, з метою керованої зміни енергетичного стану поверхні осадової крейди, уперше застосувати її механохімічну активацію в присутності кремнійорганічних модифікаторів з метильними радикалами та різними функціональними групами біля атома кремнію (-ONa, -OK, -H). Встановлено їх оптимальні концентрацію і ступінь впливу на фізико-хімічні властивості поверхні крейди та модифікаційні перетворення в ряду арагоніт → кальцит → доломітизований кальцит.

3. Показано позитивну дію силоксанів-модифікаторів на процеси взаємодії осадової крейди з поліметилфенілсилоксаном та процеси формування структури наповнених систем в частині розвитку релаксаційних перетворень, збільшення кількості привитого полімеру і термостабільності.

4. Уточнено оптимальний склад захисних покриттів. Оцінено вплив кремнійорганічних модифікаторів на технологічні властивості лакофарбових композицій і особливості формування структури на підкладках різної хімічної природи (сталь, сплави алюмінію, керамічна цегла).

5. Проведено оцінку захисної здатності розроблених покриттів до дії атмосферних (вода, сонячна радіація, мікроорганізми) та експлуатаційних (вібрація, γ -опромінення, корозійноактивні середовища) факторів.

Достовірність одержаних результатів забезпечувались застосуванням стандартних та загальноприйнятих методів досліджень на сучасному обладнанні з використанням точних інструментальних засобів аналізу й відповідністю отриманих результатів літературним даним, лабораторним і дослідно-промисловим випробуванням.

Практичне значення одержаних результатів. Виявлені загальні закономірності і розроблені методи регулювання властивостей захисних кремнійорганічних покриттів на основі модифікованої осадової крейди дозволили сформулювати об'єктивні дані для їх промислового виробництва і застосування. Розроблено технологію одержання кремнійорганічних композитів з

модифікованою крейдою, які мають підвищений комплекс експлуатаційних властивостей (адгезія вища: до 30 кг/см², мікротвердість до 0,7 кПа, міцність на удар до 1,3 н•м).

На розроблені покриття отримано Патент України № 113208 «Лакофарбова кремнійорганічна композиція» МПК: C09D 4/00, C09D 5/00, Опубл. 25.01.2017.

В умовах ДП "Колоран" ННП України випущена дослідна партія захисних покриттів на основі модифікованої осадової крейди (акт впровадження від 12.12.2018).

Особистий внесок здобувача полягає в дослідженні фізико-хімічних властивостей осадових крейд, розробленні методів їх модифікації силоксанами та суміщення з ПМФС, оцінці захисних властивостей поліметилфенілсилоксанових покриттів на основі модифікованої крейди в процесі застосування підкладок різної хімічної природи та оптимізації їх складів, захищений патентом.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень доповідались і обговорювались на: International Scientific and Practical Conference "World Science" (Dubai, UAE, 2015), XI міжнародній науково-технічній конференції «Композиційні матеріали» (Київ, 2018).

Публікації. Основні положення і результати досліджень опубліковані в 8 наукових працях: 5 статтях у наукових фахових виданнях (з них 5 у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз даних), 1 патенті на корисну модель, 2 тезах доповідей в збірках матеріалів конференцій.

Структура та обсяг роботи. Дисертація включає вступ, 5 розділів, висновки, список використаних джерел, додатки. Загальний обсяг становить 165 сторінок. Обсяг основного тексту становить 121 сторінки. Всього в дисертації 29 таблиць, 27 рисунків, об'єм бібліографії 148 джерел, 2 додатки.

РОЗДІЛ 1

ОСОБЛИВОСТІ СКЛАДУ ТА СТРУКТУРИ ЗАХИСНИХ АТМОСФЕРОСТІЙКИХ ПОКРИТТІВ

Лакофарбові покриття є одним з найбільш розповсюджених та економічно виправданих способів захисту поверхонь конструкційних матеріалів від дії атмосферних факторів. Функція захисту здебільшого полягає в створенні ізоляції субстрату від дії руйнуючих факторів оточуючого середовища. У випадку захисту сталі це запобігання надходженню електролітів, активних газів та вологи на її поверхню, у випадку неорганічних в'язучих – ізоляція від дії води та розчинів, які сорбуються структурою цих будівельних матеріалів. Покриття можуть також застосовуватися і для захисту конструкційних пластиків, які є нестійкими до дії ультрафіолетового випромінювання. Використання лакофарбових матеріалів дозволяє значно знизити технологічні затрати на улаштування такого захисту, оскільки може бути проведено на вже готовій конструкції.

Важливою особливістю, яка притаманна захисним атмосферостійким покриттям є їх підвищена стійкість до дії її деструктивних факторів, а саме ультрафіолетового випромінювання, рідкої та пароподібної води, розчинів електролітів, кислих газів, які містяться в промислових атмосферах.

1.1 Атмосферостійкість захисних лакофарбових покриттів

Захисна функція лакофарбових матеріалів є багатокомпонентним параметром, який варіюється в залежності від умов середовища експлуатації матеріалу. Згідно

з класифікацією міжнародної організації зі стандартизації [1], середовища поділяються на повітряні та водні (ця категорія застосовується для суден та підземних частин будівель). За жорсткістю діючих атмосферних факторів, умовам експлуатації присвоюються індекси від С1, що відповідає атмосфері внутрішніх жилих приміщень, до С5, що відповідає промисловій атмосфері, забрудненій діоксидом сірки з підвищеною вологістю та її конденсацією на поверхні

конструкцій. Основними факторами зовнішнього середовища, які покладено в основу даної класифікації є: 1) вологість середовища; 2) присутність в ньому солей; 3) наявність в повітрі корозійно активних оксидів. Очевидно, що в основу даної класифікації покладена швидкість корозійних змін, які відбуваються в металі під дією зовнішнього середовища. При цьому, процеси які відбуваються в цих же умовах в самому покритті залишаються поза увагою.

Вплив факторів зовнішнього середовища на матеріал покриття може бути приблизно поділено на три таких основні категорії [2]: 1) пов'язані з передачею енергії (ультрафіолетове опромінення, чергування циклів заморожування, відтаювання); 2) пов'язані з дифузією (проникнення крізь покриття вологи, розчинників, пластифікаторів, газів, кислот та основ); 3) пов'язані з механічними змінами в покриттях (зсідання при отвердженні та випаровуванні розчинників, зовнішні механічні вібрації, абразивна дія); 4) пов'язані з біологічними факторами (присутність бактерій та грибів). Принципово, ця класифікація подібна до класифікації типів деструкції полімерних матеріалів [3], які є матрицею композиційного покриття.

Процеси деструкції, що перебігають за участю зовнішніх джерел енергії – випромінювання, підвищених температур або під впливом дисипаційної теплоти за своєю кінетикою є подібними. Старіння полімерних покриттів під дією ультрафіолетового випромінювання відбувається в атмосферних умовах при надходженні на їх поверхню сонячного світла. Процес фотохімічної деструкції перебігає в декілька стадій. Перша стадія полягає в іонізації, тобто поглиненні молекулою полімеру кванту ультрафіолетового випромінювання, що переводить її у збуджений, більш високоенергетичний, стан. Оскільки останній є нестабільним, в подальшому реалізуються такі сценарії використання надлишкової енергії як розсіювання у вигляді теплоти або розщеплення міжатомного зв'язку з утворенням вільного радикалу [4]. Реалізація того чи іншого сценарію є статистичною подією, тобто відбувається в залежності від типу зв'язку та енергії і кількості поглинених квантів. Наприклад, зв'язки типу $-C-C-$ є більш стійкими до розриву ніж зв'язки типу $-C=C-$, а при наявності в структурі молекули арильних замісників існує

ймовірність передачі надлишкової енергії до їх структури, що призводить до розсіювання. Таким чином, наближено стійкість полімерів до ультрафіолетового випромінювання може бути оцінена за енергією міжатомних зв'язків у їх складі. Наприклад, при порівнянні стабільності карбонланцюгових та кремнійорганічних полімерів слід звернути увагу на те, що енергія зв'язку $-C-C-$ становить 346 кДж/моль, а енергії зв'язків $-Si-O-$ та $-Si-C-$ – 798 та 306 кДж/моль відповідно [5]. Важливим фактором, який визначає швидкість перебігання першого етапу фотолізу є довжина хвилі випромінювання: при її зменшенні та відповідному підвищенні енергії квантів відбувається прискорення утворення високоенергетичних радикалів.

Другим етапом фотодеструкції полімерних матеріалів є самоокиснення за рахунок утворення пероксидів в ході взаємодії радикалів з киснем. Надалі вони вступають в реакцію з іншими ланцюгами за рахунок перегрупування в гідропероксиди шляхом інкорпорації атому водню і, оскільки такі сполуки є нестабільними, розкладаються з формуванням нових активних радикалів. Цей процес може відбуватися в присутності не лише атомів кисню, а і молекул води та інших атомів, особливо металів з перехідною валентністю: Fe, Ni, Cr та ін., які виступають в якості каталізаторів розкладання [6].

Проходження цих процесів призводить до перебудови макромолекулярної структури полімерних ланцюгів, яка може включати крекінг ланцюга, деполімерізацію, зшивання а також виділення низькомолекулярних продуктів з їх наступним випаровуванням. В деяких випадках, як, наприклад, при деструкції хлорвмісних полімерів типу полівінілхлориду може мати місце виділення HCl в газовій формі, який є корозійним агентом.

Сумарно, включення, які впливають на процеси деструкції в ультрафіолетовому світлі можуть бути розділені на 2 групи [7]:

- 1) Включення, які містять хромофорні групи і можуть бути введені в склад полімерного ланцюга в ході синтезу, переробки або зберігання: гідропероксиди, карбонільні групи, ненасичені зв'язки, комплекси переносу заряду на основі кисню;

2) Хромофорні групи в складі домішок: залишки розчинників та каталізаторів, атмосферні забруднення (нафталени та антрацени), добавки (пігменти, термічні стабілізатори, отверджувачі), сліди металів.

На макрорівні в залежності від типу полімеру ці процеси зумовлюють зміну бар'єрних властивостей покриття, вицвітання, втрату механічної міцності за рахунок руйнування структури композиційного матеріалу що в результаті призводить до зменшення їх захисної здатності [8].

Процеси термоокиснювальної деструкції мають місце при експлуатації матеріалу в атмосферних умовах і за кінетикою аналогічні процесам ультрафіолетової деструкції. В цьому випадку джерелом енергії для реакції полімерних ланцюгів з молекулами кисню є загальне підвищення температури і, відповідно, енергії коливання зв'язків. Процес включає в себе утворення пероксидів, гідрпероксидів, що призводить до розриву ланцюга та подальшої деполімерізації або зшивання. В [9] проаналізовано зміну молекулярної маси та кристалічності поліолефінів в ході термоокислювального старіння і показано, що превалюючий характер мають реакції зшивання цих матеріалів та зменшення кристалічності, що, в свою чергу призводить до змін фізико-механічних параметрів плівок на їх основі. Залежність міцності матеріалу на розрив від часу експонування має екстремальний характер, що пояснюється балансом між процесами підвищення молекулярної маси та розупорядкування їх структури. Кінетика поглинення кисню більшістю матеріалів має експоненціальний характер [10].

Присутність в окиснювальній атмосфері озону значно підвищує процеси деструкції полімерної матриці внаслідок його підвищеної реакційної здатності у порівнянні з киснем [11].

Надходження низькомолекулярних сполук із зовнішнього середовища пришвидшує процеси старіння полімерної матриці покриттів. Комплексна дія вологи та оксидів сірки та нітрогену спричиняє процеси гідролізу полімерних ланцюгів [12]. Ці процеси подібні до дії рідких реагентів на покриття і, як було показано Флорі [13] визначаються надкристалічною структурою полімеру, а саме: більш інтенсивно проходять в аморфних областях і менш інтенсивно в

кристалічних. Швидкість цих процесів визначається реакційною здатністю певних зв'язків в складі макромолекули в присутності корозійного агенту. Наприклад, в поліорганосилоксанах при заміні метильного замісника на фенільний енергія зв'язку –Si-C- підвищується з 306 кДж/моль до 345 кДж/моль [14], що зумовлює підвищену стійкість останніх до гідролізу. При вмісті в полімерному матеріалі груп зі зниженою енергією дисоціації зв'язків, наприклад, естерних або амідних, стійкість матеріалу до атмосферної корозії відповідно знижується [15].

Окрім чисто хімічних процесів в ході атмосферного деструкції покриття піддаються дії суто механічних факторів: контракції внаслідок адсорбції волоки та добової зміни температури. Механічні напруги викликають появу мікротріщин, які збільшуючись надають доступ корозійним агентам всередину покриття. Швидкість втрати захисних властивостей в цьому випадку підвищується експоненційно [16]. Очевидно, що зниження спорідненості полімерної матриці покриття до корозійних агентів, а особливо до вологи, підвищить стійкість матеріалу до деструкції за рахунок зниження коефіцієнтів дифузії.

1.2 Кремнійорганічні плівкоутворювачі в складі атмосферостійких покриттів

Серед полімерів, які використовуються у виробництві лакофарбових покриттів поліорганосилоксани посідають особливе місце за рахунок одночасно високої термо- та атмосферостійкості і підвищених значень гідрофобності, що дозволяє забезпечити як водовідштовхування, так і такі спеціальні властивості як стійкість до ожеледіння.

Кремнійорганічні полімери активно використовуються в сумішах з алкідними та акриловими плівкоутворювачами для одержання покриттів з підвищеною атмосферостійкістю. Додавання до 30 мас. % поліорганосилоксанового компоненту дозволяє підвищити світлостійкість покриття більше ніж в 20 разів у порівнянні зі стійкістю епоксидного плівкоутворювача, в 10 разів алкідного і в 4 рази поліуретанового [17].

Структурні характеристики кремнійорганічних сполук мають визначальне значення для їх гідрофобних властивостей. Низька полярність поверхні полісилоксанів пояснюється щільною упаковкою органічних груп, які орієнтуються назовні від поверхні. Незначний внесок цих груп в полярні міжмолекулярні взаємодії зумовлює низькі значення поверхневої енергії матеріалів (16-24 мН/м) [18]. Невеликий рівень енергетичного бар'єру обертання в макромолекулах поліорганосилоксанів (4 кДж/моль) в порівнянні з іншими полімерами, наприклад, поліетиленом (15 кДж/моль) обумовлюють високу сегментарну рухливість макромолекули, яка втім може бути знижена при введенні до її складу порівняно важких замісників (наприклад, арильних). За рахунок конформаційних змін ланцюга можлива зміна ступеня гідрофобності поверхні полісилоксанів в залежності від оточення. Слід зазначити, що переважна більшість поліорганосилоксанів в умовах експлуатації знаходиться значно вище температури склування, що зумовлює підвищені значення вільного об'єму матеріалів і, внаслідок цього, підвищеної їх проникності по відношенню до парів води. Внаслідок полярності зв'язку Si-O він є уразливим до гідролізу, що обумовлює необхідність захисту структури цих полімерів від дифузії кисень-вмісних корозійних агентів.

Відомо [19], що в процесі атмосферного старіння поверхні поліорганосилоксанів мають місце наступні реакції:

- Розриви основного ланцюга з наступною рекомбінацією;
- Гідроліз силоксанових зв'язків та вуглецеводневих груп
- Окиснення вуглецеводневих груп і зшивання силоксанових зв'язків

Ці процеси призводять до збагачення киснем поверхневих шарів полімеру та врешті решт перетворення його на диоксид кремнію. Вони також супроводжуються втратою гідрофобності поверхні. Однак автори [20] зазначають, що в умовах циклічної дії агресивного агенту можливе часткове відновлення водовідштовхуючих характеристик матеріалу за рахунок наступних факторів:

- Переорієнтації вуглець-вмісних груп до поверхні;
- Конденсації силанольних груп на поверхні;

- Зміни шорсткості поверхні;
- Втрати багатих киснем фрагментів молекули внаслідок випаровування;
- Міграції низькомолекулярних фракцій полімеру до поверхні.

В роботі [21] показано, що при заміні метильних замісників на арильні процеси гідролізу вуглеводневих замісників, яким характерна найнижча енергія активації, сповільнюються.

Важливим етапом одержання покриттів на основі кремнійорганічних матеріалів є їх отвердження, що полягає в формуванні поперечних зшивок між макромолекулами [22].

Реакція отвердження чистих поліорганосилоксанів перебігає при підвищених температурах та потребує чіткого режиму проведення як на стадії нагріву та витримки при фіксованій температурі, так і під час охолодження. Наслідками порушення цього режиму стає як недостатня ступінь зшивання макромолекулярних ланцюгів, так і формування контракційних тріщин, що в свою чергу призводить до зниженої механічної міцності покриттів та втрати їх захисних властивостей [23]. Частково цю проблему вирішують за рахунок реакцій з поверхнею наповнювача під час механохімічної активації [24]. Під час механічної обробки відбувається руйнування кристалічної ґратки, підвищення питомої поверхні наповнювачів та, разом з цим, аморфізація їх структури. Все це призводить до значного збільшення питомої кількості дефектів або активних центрів поверхні, В ролі наповнювачів при цьому виступають алюмосилікати, поверхня яких містить реакційноздатні силанольні та алюмінільні групи.

Цей процес може регулюватися при використанні функціоналізованих поліорганосилоксанів, які містять додаткові реакційноздатні гідроксильні або аміногрупи (Рис. 1) [25].

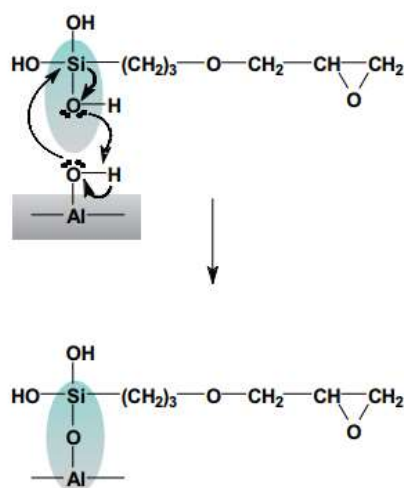


Рис. 1.1 Схематичне зображення конденсації функціоналізованого силану з алюмініюльними групами на поверхні наповнювача

Процес взаємодії між кремнійорганічними плівкоутворювачами та силікатвмісними наповнювачами досліджений на достатньому рівні. Так в роботі [26] розглянуто процес суміщення поліметилфенілсилоксанів з каолінами різних типів шляхом механохімічної активації (спільного помелу в кульовому млині) і показано вплив цього процесу на захисно-декоративні показники покриття. Автори роботи вказують, що підвищення міжфазної взаємодії підвищує УФ-стійкість покриття. В роботі [27] автори використовують волокнистий силікат - азбест в якості армуючого компоненту. В той же час, інші класи наповнювачів залишаються поза увагою.

Більш перспективним способом забезпечення отвердження силоксанів без необхідності використовувати особливі температурні режими є їх суміщення з плівкоутворювачами інших класів. Показано [28], що акрил-силоксанові покриття виявляють значно більш високу стійкість до вицвітання в атмосферних умовах ніж чисто акрилові. В роботі [29] розглядаються суміщені акрил-силоксанові системи, співполімер в яких одержується в ході синтезу.

Співполімери кремнійорганічних сполук з алкідними полімерами є історично першим типом суміщених систем. В патенті [30] розглянуто процес синтезу гібридного алкід-силоксанового плівкоутворювача, призначеного для одержання

термостійких покриттів. При цьому синтез алкідної смоли проводиться на базі попередньо підготовленого силоксанового полімеру з активними гідроксильними групами. Це дозволяє, з одного боку, спростити процедуру одержання співполімерів, а з іншого – забезпечити інтеграцію реакційноздатних алкідних ланок до поліорганосилоксанових молекул, що дозволяє отверджувати такі системи каталізаторами на основі комплексів титану або олова.

Використання епоксидних олігомерів в якості співполімерів полісилоксанів дозволяє одержувати плівкоутворювачі для антикорозійних фарб [31], сумісних з традиційними протекторними цинковими наповнювачами. За рахунок наявності активних епоксидних груп такі співполімери здатні до отвердження в атмосферних умовах, а присутність кремнійорганічної складової підвищує їх гідрофобність та стійкість до дії ультрафіолетового випромінювання до 5 разів.

На даний час системи на основі поліорганосилоксанів широко застосовуються в якості захисних атмосферостійких покриттів [32]. Такі недоліки кремнійорганічних плівкоутворювачів як недостатня механічна міцність та необхідність нагріву для зшивання вирішуються шляхом використання функціоналізованих наповнювачів, отверджувачів а також, найбільш результативно, суміщенням цих полімерів з іншими високомолекулярними сполуками.

Хоча суміщення з епоксидними [31], акриловими [33], алкідними [34] і поліуретановими [35] смолами та отвердження поліметил- і поліметилфенілсилоксанів досліджено досить повно, проте процеси взаємодії кремнійорганічного плівкоутворювача за наповнювачами залишаються не висвітленими в повній мірі. Існує ряд робіт [36, 37] присвячених взаємодії цих плівкоутворювачів з силікатами, зокрема, алюмосилікатами, але більш масові наповнювачі, наприклад карбонатні, є недослідженими.

В той же час, відомо [38], що саме ця взаємодія відіграє вирішальну роль в формуванні стабільної захисної дії покриття, а порушення міжфазного контакту призводить до втрати цілісності та швидкого руйнування шару композиції.

1.3 Наповнювачі в складі полімерних тонкошарових покриттів

До класу наповнювачів композиційних покриттів відносять дисперсні матеріали, функцією яких здебільшого є зниження собівартості покриття, зниження контракційних напруг, які виникають при випаровуванні розчинників з матеріалу, внаслідок термічної усадки та адсорбції вологи [39]. Наповнювачі також широко застосовують для зміни густини композиту та його твердості. В той же час, дисперсні матеріали, які виконують певну специфічну функцію називають пігментами. Існують пігменти призначені для модифікації оптичних властивостей покриття, найбільш широкий клас – антикорозійні пігменти, магнітні пігменти, антипіренові пігменти, тощо [40].

В реальних лакофарбових системах наповнювачі досить часто відіграють роль пігментів. Наприклад, традиційні функціоналізовані каолініти та монтмориллоніт використовуються в якості макродобавки, яка знижає проникність композиційної плівки [41], а кізельгур – в якості структуруючого поверхню покриття пігменту [42]. Окрім того, межа поділу фаз полімер-наповнювач є площиною концентрації енергії взаємодії в системі, що в результаті визначає такі властивості покриття як стійкість до дії низькомолекулярних речовин, особливо вологи. Зміна кристалічного стану макромолекул полімеру на поверхні наповнювача впливає на розвиненість надкристалічної структури полімеру і, таким чином, визначає цілий ряд його фізико-механічних та хімічних властивостей. В тому числі, і стійкість до дії атмосферних факторів.

Таким чином, розділення дрібнодисперсних матеріалів на наповнювачі та пігменти в деякому ступені є умовним і далі в роботі термін «наповнювачі» буде використовуватися для опису неорганічної дисперсної фази в структурі полімерних композиційних покриттів.

Існує багато ознак, за якими можна класифікувати пігменти та наповнювачі. Вибір тієї чи іншої визначається функціональним призначенням цих матеріалів. Наприклад, для створення бар'єрних покриттів з низькими показниками проникності по відношенню до парів води значення має форма частинок

наповнювача. Частинки кубічної форми забезпечують найменший захист проти дифузії низькомолекулярних речовин, а частинки лускунчастої форми дозволяють екранувати дифузійний потік, зменшуючи проникність покриття до 20 разів [43]. Реалізується цей ефект при забезпеченні орієнтації таких бар'єрних частинок в напрямку нормальному до основного вектору руху дифузійного потоку низькомолекулярних речовин.

Похідним показником до форми частинок є їх здатність до утворення щільноупакованих структур, що визначає їх потребу у зв'язуючому, а також величину максимального підвищення таких характеристик як міцність та зносостійкість покриттів. Частинки волокнистої форми, з одного боку, розглядаються як потенційні армуючі елементи в покритті, а з іншого – розпушують його структуру, знижуючи захисну здатність. Форма частинок наповнювача або пігмента, таким чином, є цінним ресурсом, який дозволяє регулювати структуру захисного композиційного покриття [44].

Розподіл частинок за розмірами також визначає можливість утворення щільноупакованих структур матеріалу, що дозволяє підвищити захисні властивості та провести економічну оптимізацію складу композиту [45]. При цьому, найбільш придатними до утворення щільноупакованих структур є наповнювачі, частинки яких мають близьку до сферичної або кубічної форму та бімодальний розподіл частинок за розмірами при співвідношенні розмірів фракцій від 1:6 до 1:12. Такі системи можуть бути створені штучно шляхом змішування матеріалів різної гранулометрії, але зазвичай потребують їх попереднього фракціонування.

Важливим показником пігментів та наповнювачів є активність їх поверхні. Ця величина є одним з факторів, який визначає адсорбційну ємність їх поверхні та значення критичної концентрації наповнювача в даній матриці. Опосередковано, ця величина може бути оцінена за адсорбцією диоктилфталату (ДОФ) або лляної олії. Останній показник носить назву маслосемності дисперсного матеріалу і виражається в г олії на 100 г наповнювача. Оптимальні значення маслосемності - якнаймога нижчі, на рівні 18-25 г/100 г [46], що свідчить про низьку активність поверхні та низький вільний об'єм системи. Слід зазначити, що цей параметр

визначається двома факторами: власне адсорбційною активністю поверхні і питомим вільним об'ємом упаковки частинок наповнювача. Наприклад, матеріали з високою міжчастинковою пористістю (воластоніт, асбест) можуть мати завищені значення маслоємності при невеликій поверхневій активності, а аеросил – неочікувано низьку маслоємність при високих показниках адсорбційної здатності [47].

Активність поверхні дисперсних матеріалів визначається її розвиненістю, щільністю розташування та типом функціональних груп. Розвиненість поверхні оцінюється за допомогою адсорбційних методів, зокрема методу БЕТ. Рекомендоване значення питомої поверхні для наповнювачів, що утворюють структуру покриття становить від 1,5 м²/г і нижче [48]. В той же час зміцнюючі пігменти та функціональні добавки (загусники) можуть мати це значення на рівні 100-150 м²/г [49]. Обґрунтуванням вимоги до зменшення значень питомої поверхні є зниження потреби цієї поверхні в полімерній матриці, яка буде використана для змочування.

Щільність розташування та тип функціональних груп визначає параметр полярності поверхні, який оцінюється за значенням кута змочування дисперсних матеріалів водою. Більш точно значення цього параметру може бути встановлене згідно з теорією Ван-Осса [50], яка розглядає розподіл поверхневої енергії за іонним та неіонним типами. Узагальнене значення поверхневої енергії описується рівнянням (1.1):

$$\sigma = \sigma^D + \sigma^+ + \sigma^- \quad (1.1)$$

де σ^D – дисперсійна компонента поверхневої енергії; σ^+ - основна компонента; σ^- - кислотна компонента.

Величина поверхневої енергії визначає спорідненість поверхні наповнювача до високомолекулярної речовини – плівкоутворювача в системі. Конкретне значення роботи адгезії може бути розраховане за рівнянням (1.2):

$$Wa = 2 \left(\sqrt{\sigma_L^D \times \sigma_S^D} + \sqrt{\sigma_L^- \times \sigma_S^+} + \sqrt{\sigma_L^+ \times \sigma_S^-} \right) \quad (1.2)$$

σ_L^D та σ_S^D – дисперсійні компоненти поверхневої енергії матриці та наповнювача відповідно; σ_L^- та σ_S^- їх основні компоненти; σ_S^+ та σ_L^+ - відповідні кислотні компоненти.

Природні наповнювачі зазвичай характеризуються високими значеннями полярної компоненти поверхневої енергії [51, 52], що погіршує міжфазну взаємодію в композитах. Однак, вона може регулюватися за рахунок попередньої обробки поверхні такими речовинами як стеаринова кислота (в розчині або розплаві [53], тощо.

Окрім хімічної природи матеріалу, значення поверхневої енергії визначається для неорганічних наповнювачів ступенем кристалічності структури. Так, наприклад, вулканічний кальцит (мармур) має високий ступінь упорядкованості структури та порівняно інактивну поверхню. Цей же мінерал в осадовій формі є більш активним, а одержаний шляхом хімічного осадження (найбільш аморфізований) виявляє найбільшу активність поверхні. Подібні залежності прослідковуються у випадку природних алюмосилікатів – каолінів. Так в роботі [54] зазначається, що поверхнева енергія і відповідна теплота змочування каоліну Глуховецького родовища (більш кристалічного) нижча від поверхневої енергії каолінів Просянського родовища.

Класичним прикладом залежності поверхневої енергії від кристалічної будови матеріалу є порівняння теплот змочування аеросилу, який характеризується аморфною структурою та кварцу, структура якого більш упорядкована [55].

Окремою ознакою для характеристики поверхні наповнювачів є значення заряду їх поверхні. Цей параметр є вторинним по відношенню до комплексної характеристики розподілу компонентів поверхневої енергії, але практично знаходить широке застосування при описі промислових марок наповнювачів. За цією ознакою матеріали поділяють на два класи: з додатнім зарядом поверхні (наприклад, кальцит та арагоніт [56]) та від'ємним (алюмосилікати – каолініт [57] та монтмориллоніт [58]). При цьому, у всіх вказаних роботах зазначається залежність поверхневого заряду наповнювачів від значення рН середовища, що найбільш актуальним є для водоосновних систем покриттів. Значення заряду

поверхні може бути використано для вибору найбільш ефективного її модифікатора.

Наповнювач також може виконувати в складі покриття специфічні функції. Так, наприклад, відомо, що використання матеріалів карбонатної групи гальмує корозійні процеси за рахунок створення лужного середовища в ході проникнення молекулярної води та кислих корозійних агентів (SO_2 , NO_2) крізь покриття. Наповнювачі на основі свинцю здатні взаємодіяти з алкідними смолами, які відіграють роль плівкоутворювача, тим самим ущільнюючи структуру покриття та підвищуючі його бар'єрну здатність [59].

Поверхня наповнювачів може бути модифікована для надання антикорозійних властивостей: розроблено матеріали, частинки яких являють собою системи типу ядро-оболонка. В якості внутрішньої частини виступає карбонат кальцію, а в якості зовнішньої – хромати або молібдати лужних металів, які є гальмівниками корозійних процесів [60].

Поверхневі властивості наповнювача є передумовою для формування міжфазного шару в композиційному матеріалі. Властивості цього шару відіграють значну роль у визначенні стійкості тонкошарового покриття до проникнення низькомолекулярних речовин, механічній стабільності та атмосферостійкості. Причиною цього є відмінність щільності макромoleкулярної структури в міжфазному шарі та міжчастинковому просторі, при недостатньому міжфазному контакті (недостатньому змочуванні) цей шар втрачає щільність і слугує слабким місцем для проходження дифузійних процесів, а також має підвищену концентрацію дефектів, що призводить до зародження в ньому тріщин при прикладанні напруг. Способом регулювання якості міжфазного контакту є забезпечення взаємодії між поверхнею наповнювача та плівкоутворювачем за рахунок утворення хімічних або, в більшості випадків, вандерваальсівських зв'язків [61].

1.4 Вимоги до наповнювачів, які використовуються в складі захисних лакофарбових матеріалів

Виходячи з основних функцій, які виконують наповнювачі в тонкошарових атмосферостійких покриттях, а саме зменшення внутрішніх напруг, підвищення дифузійного шляху і можлива нейтралізація низькомолекулярних корозійних агентів та, не в останню чергу здешевлення рецептури композиту, можуть бути сформульовані наступні вимоги до дисперсних матеріалів даного типу:

По-перше, середній розмір частинок наповнювача повинен лежати в межах від 1,0 до 10 мкм, що забезпечує його придатність до використання в тонкошарових системах та нанесення матеріалу звичними для лакофарбової технології методами;

По-друге, значення питомої поверхні матеріалу повинне становити не більше 2,5 м²/г, що означає незначну розвиненість поверхневої структури та агрегованість матеріалу, гарантуючи низьку енергоємність процесів диспергування такого наповнювача в полімерній матриці і відсутність дефектів змочування;

По третє, для створення високонаповнених матеріалів поверхня наповнювача повинна характеризуватися низькою адсорбційною здатністю по відношенню до плівкоутворювача, а гранулометричний розподіл частинок та їх форма – забезпечувати якнаймога більш щільну упаковку;

По-четверте, поверхня наповнювача повинна бути хімічно спорідненою до матричного полімеру, що сприяє створенню міцного міжфазного контакту. Ця вимога може коректуватися при умові можливості її модифікації за рахунок хімічної або вандерваальсівської взаємодії.

Додатковою вимогою є порівняно низька вартість такого наповнювача, що забезпечує економічну ефективність захисного композиційного матеріалу.

Осадовий карбонат кальцію є матеріалом, який задовольняє всім цим вимогам. Значення середнього розміру частинок (від 1,5 до 6 мкм) та адсорбційна ємність (до 25 г/г) цього матеріалу є одним з найнижчих показників для доступних наповнювачів мінерального походження.

Поверхня частинок цього матеріалу є нерозвиненою, що забезпечує значення питомої поверхні кальциту до $1,5 \text{ м}^2/\text{г}$ та, відповідно, низькою очікуваною адсорбційною активністю по відношенню до плівкоутворювача [62]. За цими показниками карбонатні наповнювачі переважають алюмосилікатні, як було показано в [63]. Поверхня матеріалу характеризується основними властивостями за рахунок розташування гідролізних ОН-груп, що забезпечує рН водної витяжки на рівні 8-9. Основність наповнювача є одним з факторів, що створює додатковий антикорозійний захист покриття.

Додатковим фактором вибору осадової крейди в якості об'єкту дослідження є наявність значної кількості запасів цього матеріалу на території України [64, 65].

1.5 Визначення мети та вибір предмету та об'єкту дослідження

Потенціал використання кремнійорганічних атмосферостійких покриттів, як було показано вище, на даний час знижується внаслідок недостатнього вивчення взаємодії між компонентами композиту та високої собівартості сировини. Ці дві проблеми пов'язані між собою, оскільки вибір придатної місцевої сировини для наповнення та, відповідно, зниження собівартості повинен ґрунтуватися на чіткій моделі процесів, що перебігають в системі і, як наслідок, точному прогнозуванні властивостей композитів.

Найбільш придатними матеріалами для вирішення вказаних проблем є карбонатні наповнювачі, використання яких в системах з поліорганосилоксановими плівкоутворювачами не достатньо висвітлено в наявних дослідженнях і потребує більш детального розгляду. Зокрема, вивченню підлягають як фізико-хімічні аспекти формування взаємодії на межі поділу фаз системи, можливості регулювання цієї взаємодії за рахунок використання відповідних модифікаторів, так і вплив цих наповнювачів на кінцеві захисні та експлуатаційні властивості композицій.

В якості карбонатних наповнювачів в роботі розглядаються матеріали трьох основних типів: 1) висококристалічний кальцит, що одержується методом помелу

природнього мармуру з подальшим фракціонуванням (Omycarb, Normcal, Nigcal вир. Туреччини); 2) хімічно осаждена крейда виробництва Слов'янського ТОВ «Реактив»; 3) осадова крейда Новгород-Сіверського, Волчярівського, Березанського, Слов'янського та Сумського родовищ України.

Продукти першої групи на даний час найбільш широко застосовуються у виробництві лакофарбових матеріалів, в тому числі, захисних, атмосферостійких та антикорозійних. Це зумовлено як їх повною відповідністю вимогам до наповнювачів, сформульованим в п. 1.4. а також стабільністю хімічного складу та якості продукту в цілому. Єдиним недоліком таких матеріалів є порівняно висока собівартість, що зумовлено їх іноземним походженням.

Продукти другої групи є звичайними наповнювачами для паперово-картонної промисловості, вони характеризуються підвищеними значеннями адсорбційної здатності по відношенню до органічних речовин (включаючи плівкоутворювачі) та розвиненою структурою, що частково може бути пояснено особливостями структури на мінеральному рівні, а саме наявністю кристалічних модифікацій як арагоніту, так і кальциту. Ці матеріали характеризуються підвищеним показником білизни, але в той же час, дещо підвищеною собівартістю.

Продукти третьої групи за мінеральним складом близькі до продуктів першої, але внаслідок природнього походження, для них характерні наявність більшої кількості домішок та менший ступінь кристалічності кальциту. Це зумовлює дещо підвищену активність їх поверхні у порівнянні з дробленим мармуром. Однак, перевагою цієї групи матеріалів є надзвичайно низька собівартість та доступність на території України.

Вказане є інструментом вирішення основної проблеми технології захисних кремнійорганічних покриттів і зумовлює вибір матеріалів саме цієї групи для дослідження в роботі. Властивості матеріалів першої та другої груп розглядаються для порівняння (приклад наповнювачів з порівняльно низькою та високою поверхневої енергією, чисто кальцитового та з домішками арагоніту і та ін.).

Аналіз сучасних джерел показав можливість та високу перспективність використання наповнювачів на основі карбонату кальцію в захисних

кремнійорганічних покриттях за рахунок низької активності їх поверхні, зниженої собівартості та здатності до регульованої зміни поверхневої енергії шляхом модифікації.

Отже, об'єктом дослідження є модифікуючий вплив механоактивації осадової крейди в присутності силоксанів з різними функціональними групами біля атома кремнію на структуру та експлуатаційні властивості поліметилфенілсилоксанових покриттів.

Предметом дослідження – захисні покриття на основі поліметилфенілсилоксана, наповнені модифікованою вітчизняною осадовою крейдою.

Мета роботи – розробка фізико-хімічних засад застосування вітчизняних наповнювачів на основі осадової крейди в складі вітчизняних наповнювачів на основі осадової крейди в складі тонкошарових полімерних кремнійорганічних покриттів та оцінка їх експлуатаційної ефективності застосування.

У відповідності з поставленою метою вирішувались такі основні задачі:

- дослідити особливості хімічного та мінералогічного складу осадових крейд вітчизняних родовищ, оцінити змочуваність і енергетичний стан їх поверхні, ступінь її розвиненості, активності та дисперсності;

- провести порівняння основних властивостей осадової крейди та широко вживаних наповнювачів із дробленого мармуру та хімічно осадженої крейди в частині інгредієнтів ЛФП;

- оцінити ефективність регулювання властивостей поверхні осадової крейди шляхом механоактивації в присутності кремнійорганічних сполук з різними функціональними групами біля атома кремнію, за рівнем зміни її змочуваності і питомої поверхні;

- визначитись з ефективністю методів поєднання модифікованої крейди з поліметилфенілсилоксаном, дослідити процеси взаємодії в системі за рівнем адсорбційної активності і реологічними властивостями та можливих поліморфних перетворень й формування нових зав'язків;

- розробити оптимальні склади кремнійорганічних покриттів на базі модифікованої осадової крейди, оцінити їх технологічні, фізико-хімічні властивості, довговічність та надійність захисту при дії експлуатаційних факторів;
- провести дослідно-промислову апробацію розроблених кремнійорганічних покриттів і технології їх одержання та розробити нормативно-технічну документація виробництва композитів.

1.6 Висновки до розділу 1

1. Показано, що кремнійорганічні плівкоутворювачі є оптимальними складовими корозійностійких та атмосферостійких покриттів для захисту в середовищах від C1 до C4 за ISO 9223.
2. Встановлено, що вибір наповнювача таких покриттів визначає загальну захисну здатність тонкошарових систем, в тому числі за рахунок взаємодій на межі поділу фаз.
3. Показано, що для підвищення ступеня міжфазного контакту в системі полімер-наповнювач, їх показники вільної поверхневої енергії повинні бути близькими, що може бути досягнене у випадку використання природніх наповнювачів тільки за рахунок модифікації їх поверхні.
4. Встановлено, що найбільш широкоживаними типами природніх наповнювачів поліорганосилоксанових покриттів є алюмосилікатні та наповнювачі на основі синтетичного кремнезему.
5. Визначено, що виходячи з фізико-хімічних властивостей поверхні та гранулометричних характеристик, природні карбонатні наповнювачі є оптимальними для використання в складі захисних покриттів, але їх вплив на структуру та властивості таких композицій досліджено недостатньо.

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТІВ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Компоненти атмосферостійких покриттів

Атмосферостійкість покриттів є інтегральним параметром, що формується зі впливу окремих компонентів та їх взаємодії. Однак, саме природа матричного полімеру відіграє вирішальну роль. Наприклад, відомо, що покриття на основі акрилових полімерів та поліуретанів є значно більш стійкими до зміни кольору та поверхневої гідрофілізації при експонуванні до УФ-випромінювання ніж покриття на основі епоксидних смол [66]. Окрім випромінювання, до переліку факторів дії атмосфери також відносяться рідка вода та розчинені в ній кислі гази, що є типовими компонентами промислових атмосфер. З цього випливають вимоги як стійкості покриття до періодичної дії води та слабких кислих розчинів, а отже вимога водо- та хімічної стійкості матеріалів. Зазначається [67], що покриття на основі гетероланцюгових полімерів, а саме поліорганосилоксанів, за цим параметром значно переважають широко вживані акрилові, стирольні та алкідні смоли. Це пояснюється як достатньо низькими значеннями поверхневої енергії кремнійорганічних полімерів, так і міцністю основного ланцюга, що обумовлює високу гідролітичну стійкість [68]. Однак, широке використання цих матеріалів в якості основи атмосферостійких покриттів лімітується їх високою собівартістю. Цей фактор, однак, може бути подоланий за рахунок комбінування їх з більш доступними компонентами, наприклад, наповнювачами в складі композиту.

З переліку мінеральних дисперсних матеріалів, які можуть бути використані в якості наповнювачів і родовища яких розташовані в Україні найбільш виділяються дві групи продуктів: каоліни та карбонат кальцію. Обидва ці типи матеріалів задовільняють вимогам до наповнювачів, сформульованим в Розділі 1 цієї роботи, а саме, розмір їх частинок знаходиться в межах від 0,5 до 15 мкм, вони мають відносно невисоку адсорбційну здатність по відношенню до плівкоутворювачів, їх поверхня інертна, а самі вони не є водорозчинними. При цьому, карбонатні

наповнювачі переважають каолінові за перерахованими параметрами. Наприклад, в [69] зазначається, що при близьких значеннях розмірів частинок в межах 1,5 – 3 мкм карбонатні наповнювачі характеризуються зниженою питомою поверхнею – до 2,4 м²/г, а каолінові – підвищеною до 12,0 м²/г. Це зумовлює збільшену потребу в плівкоутворювачі останніх, а отже зменшення можливого ступеня критичного наповнення та підвищення собівартості композиції. Окрім того, відомо [70], що карбонатні наповнювачі мають рН водної витяжки до 8,0, а каолінові – до 5,0, що вказує на основні та кислотні властивості поверхонь цих матеріалів відповідно. Отже, карбонатні наповнювачі в певній мірі здатні нейтралізувати дію кислих середовищ, що є основним корозійним фактором в руйнуванні як самих покриттів, так і субстратів, які вони захищають. Враховуючи всі зазначені переваги, було вирішено використовувати наповнювачі саме карбонатного типу для введення до складу композицій на основі кремнійорганічних полімерів.

В системі полімерна матриця-наповнювач додатковим фактором, який обумовлює ефективність системи є ступінь взаємодії між компонентами. Ця взаємодія визначається термодинамічною спорідненістю компонентів на межі поділу фаз і може бути оцінена за долею полярних та неполярних компонентів поверхневої енергії. Карбонатні наповнювачі, як і всі мінеральні солі, характеризуються порівняно високим ступенем гідрофільності: кут змочування їх поверхні водою близький до 40° [71], в той час як поліорганосилоксани є майже неполярними речовинами з кутом змочування водою до 106° [72]. Таким чином, формується несумісність системи, яка однак, може бути подолана за рахунок використання модифікаторів. Проблема несумісності полімерів з низькою полярністю та наповнювачів є загальною для технології переробки композитів, тому її вирішення на даний час добре досліджене. Основним засобом модифікації поверхні наповнювачів є використання реакційноздатних по відношенню до їх поверхні низькомолекулярних речовин, які характеризуються поверхневою активністю, а саме мають гібридну полярно-неполярну структуру. Наприклад, відома стеаринова кислота (див. Рис. 2.1) містить в своїй структурі карбоксильну групу, яка є реакційноздатним кислотним компонентом по відношенню до основної

поверхні карбонату кальцію, а насичена неполярна частина забезпечує гідрофобність поверхні після проходження взаємодії.

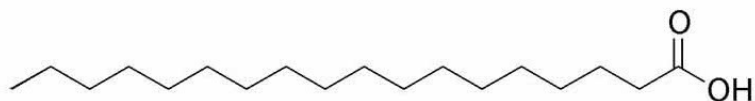


Рис. 2.1 Структура стеаринової кислоти

Це зумовлює широке використання такої кислоти в якості модифікатора систем полімер-карбонатний наповнювач [73] в основному для поліолефінових композицій. Для кремнійорганічних покриттів та еластомерних матеріалів за цим же принципом використовуються реакційноздатні силосани та алкоксисилани з різними функціональними групами [74]. Використання саме цих агентів обумовлено підвищеною їх спорідненістю до основного полімеру композиції, а отже очікуваним підвищенням взаємодії на міжфазній поверхні.

2.1.1 Технічні та експлуатаційні властивості плівкоутворювача

Обраний в роботі плівкоутворювач – поліметилфенілсилоксан українського виробництва, що поставляється в формі лаку марки КО-08, що являє собою 35 %-ний розчин полімеру в толуолі. Структура полімеру наведена на Рис 2.2 За рахунок того, що він містить як метильний так і фенільний замісники, матеріал характеризується достатньою еластичністю та відсутністю крихкості, що притаманне для полідиметилсилоксанів, і разом з цим підвищеною стійкістю до дії УФ-випромінювання та хімічною стійкістю, що є рисою поліфенілсилоксанів [75].

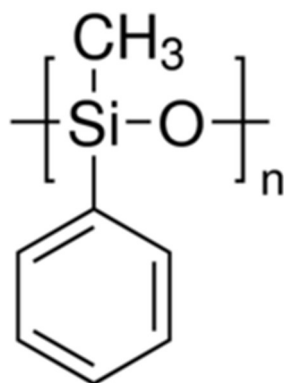


Рис. 2.2 Структура основного полімеру лаку КО-08

За своїми технічними властивостями (Табл. 2.1 за [76]) він близький до звичайних лакових основ лакофарбової промисловості і може бути використаний для одержання захисних атмосферостійких емалей:

Таблиця 2.1

Технічні властивості продукту КО-08

Показник	Значення
Умовна в'язкість, с	13
Масова доля нелетких речовин, мас. %	35
Час висихання плівки до ступеня 3, хв	60
Міцність плівки на удар після витримування її протягом 10 годин при температурі 350 °С, см	50
Еластичність плівки на згин, мм	3

2.1.2 Наповнювачі дослідних покриттів

До переліку карбонатних наповнювачів, які на даний час використовуються в технології лакофарбових покриттів входять добре кристалізовані кальцити, які одержуються шляхом мелення природнього білого мармуру, хімічно осаджена крейда а також осадові крейди. На території України існує значна кількість потужних родовищ матеріалів саме останнього класу [77]. З метою оцінки як

відмінностей структури різних типів карбонатів, так і їх взаємодії з полімером, впливу на кінцеві експлуатаційні властивості покриттів в роботі досліджуються приклади матеріалів з усіх перерахованих груп.

В якості кристалічного дробленого мармуру розглядаються зразки матеріалів марок Omyacarb KA, KP, CT (вир. Omya Minerals, Туреччина), Normcal 2, Normcal 20 та Nigcal 20 (вир. Som Calcite, Туреччина). Вибір саме цих марок зумовлений близькістю середніх розмірів їх частинок до розмірів частинок осадової крейди, а також контрольованими гранулометричними показниками, зокрема, вузькістю фракційного розподілу.

В якості хімічно осадженої крейди обрано матеріал українського виробництва: ХОК (вир. ТОВ «Реактив», Слов'янськ, Україна).

В якості природної осадової крейди обрано продукти наступних родовищ:

- 1) Новгород-Сіверське (вир. Новгород-Сіверський ЗБМ) марки ММС-2;
- 2) Волчяровське (вир. Волчярівський крейдяний кар'єр) марки КН-5;
- 3) Березанське (вир. АПП «Надра») марки АСФ-5Н;
- 4) Слов'янське (вир. Слов'янський КВЗ) марки ММС-2 та НПП (вир. СІС «Сода»);
- 5) Сумське (вир. ТОВ «Суміагропромбуд») марки ММС-1.

Всі матеріали з переліку обраних за своїми технічними показниками задовольняють вимогам до наповнювачів атмосферостійких лакофарбових матеріалів.

2.1.3 Хімічний склад та властивості кремнійорганічних модифікаторів поверхні наповнювачів

В якості модифікаторів в роботі використовуються низькомолекулярні кремнійорганічні сполуки, які є реакційноздатними по відношенню до поверхні карбонатних наповнювачів. Обрано два продукти, які являють собою метилсиліконати з обмінними катіонами натрію та калію (структура зображена на Рис. 2.3). Ці речовини поставляються у вигляді водних розчинів під марками ГКЖ

11 Н та ГКЖ 11 К (вир. ЗГП «Кремнійполімер» згідно з [78]). Технічні показники цих рідин наведені в Табл. 2.2. Процедура оброблення крейдяного наповнювача таким модифікатором включає розрахунок необхідної кількості активної речовини на певну масу наповнювача, одержання суспензії наповнювача в дистильованій воді з розрахунку на концентрацію твердої фази в межах 60-65 мас. %, змішування модифікатора з суспензією, витримки протягом 2 годин, фільтрації на воронці Бюхнера та наступному просушуванні при температурі 130 °С протягом 4 годин для закріплення алкоксисиланових груп на поверхні карбонату кальцію [79].

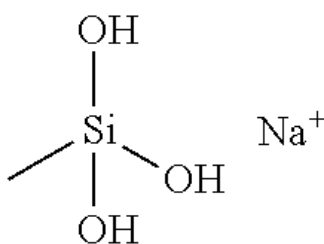


Рис. 2.3 Хімічна структура метилсиліконату натрію

Взаємодія метилсиліконатів з основними центрами поверхні карбонату кальцію відбувається за кислотно-основним механізмом, в ролі кислоти виступає продукт дисоціації речовини у воді - аніонна компонента метилсиліконату.

Таблиця 2.2

Технічні показники кремнійорганічних гідрофобізаторів

Показник	Значення	
	Для ГКЖ 11 Н	Для ГКЖ 11 К
Густина при температурі 20 °С, г/см ³	1,30	1,40
Еквівалент в перерахунку на луг, %	17,0	23,8
Сухий залишок, %	35	54

Для порівняння ефективності кислотно-основного механізму модифікації з ковалентним обрано рідину ГКЖ 136-157 М, яка являє собою

поліметилгідридсилоксан. Ця речовина містить активні групи типу Si-H (Рис. 2.4) здатні до конденсації з поверхневими ОН-групами наповнювачів [25].

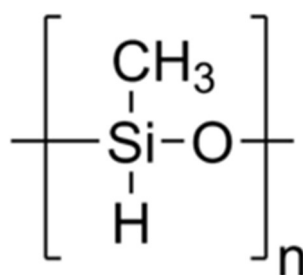


Рис. 2.4 Структура поліметилгідридсилоксану

Для проведення обробки наповнювачів рідину було переведено у форму 50 % - ної водної емульсії шляхом змішування з водою на швидкісному змішувачі (1400 об/хв) з робочим органом типу фрези. Стабільність водної емульсії була достатньою протягом виконання обробки, що зумовлено достатньо високими значеннями в'язкості ГКЖ 136-157 М (див. Табл. 3). Після приготування емульсії, вона вводилася в розрахованій кількості в 60 мас %-ну водну суспензію карбонатного наповнювача. Суспензія використовувалася з метою запобігання дестабілізації емульсії. Одержана система просушувалася до повного видалення вологи при температурі 105 °С, а потім витримувалася при температурі 130 °С протягом 4 годин для проходження конденсації.

Таблиця 2.3

Технічні властивості продукту ГКЖ 136-157 М

Показник	Значення
Густина, г/см ³	0,99
В'язкість, Па*с	20
Вміст активної речовини, мас. %	99,5
Кислотне число	0,01
Вміст груп Si-H, мас. %	1,6

2.2 Методи дослідження

2.2.1 Методи дослідження властивостей наповнювачів

Хімічний аналіз наповнювачів визначався методами рентгенофлуоресцентного аналізу на приладі EXPERT 31 (вир. INAM, Україна), вимоги до приготування зразків та методика проведення випробувань - за даними [80] та паралельно методом визначення масового співвідношення оксидів за [81].

Наявність функціональних груп та їх стан на поверхні визначався методом інфрачервоної спектрометрії [82], [83] на приладі Specord IR-75 (вир. Carl Zeiss, Німеччина). Діапазон вимірювань хвильового числа – від 4000 до 400 cm^{-1} . Методика приготування зразків включала просушування дослідних матеріалів при температурі 105 °С протягом 6 годин до повітряно-сухого стану, просіювання крізь сито з отвором 44 мкм та змішування з інертним носієм – спектрально чистим бромідом калію при концентрації дослідного матеріалу 4 мг на 1 г носія. З одержаного порошку пресувалися таблетки під тиском 5 МПа. Таким чином, досліджуваний матеріал повністю розподілявся в шарі KBr товщиною 0,5-1 мм. Для одержання спектрограм використана двохранова система зняття даних.

Встановлення мінерального складу матеріалу виконано з використанням приладу ДРОН-3 в діапазоні 2θ від 8 до 90. Процедура підготовки зразків [84], [85], [86] включала висушування до повітряно-сухого стану та просіювання крізь сито з отвором 44 мкм. В якості інертного носія для одержання зразків використовувалася вазелинова олія.

Гранулометричний аналіз виконано шляхом аналізу фотографій, одержаних за допомогою мікроскопу SELMI-PEM 106 И при збільшенні 5000 разів. Аналіз включав в себе визначення еквівалентного діаметру кожної частинки (в якості форми порівняння обрано прямокутник, див. Рис. 2.5. За розмір частинки приймали діагональ прямокутника), складання таблиці вимірних значень, розподілення частинок за фракціями та підрахунок відносного вмісту частинок в кожній фракції.

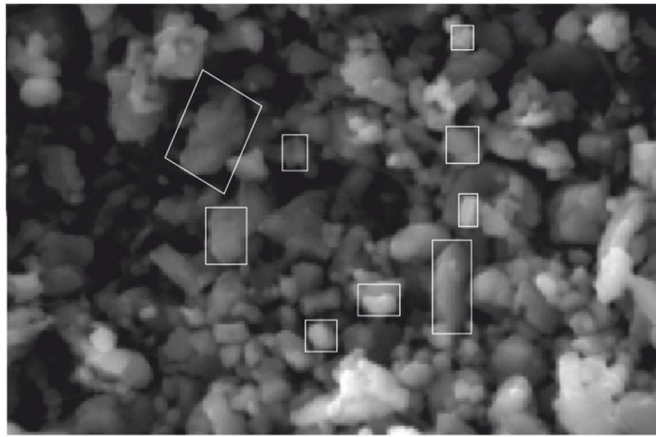


Рис. 2.5 Приклад визначення еквівалентного розміру частинок

Кількість вимірювань становила 600 окремих частинок для кожного матеріалу, що дозволило одержати середні значення фракційного вмісту частинок з точністю до $\pm 0,5$ мас. % при кількості фракцій – 15.

Визначення геометричних особливостей частинок було виконано на тому ж приладі, що використовувався для визначення гранулометричних показників. Попередня підготовка зразків включала відбір проб з масиву матеріалу, просушування при температурі $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ та просіювання крізь сито з отвором 44 мкм. Зразки до проведення випробувань зберігалися в ексикаторі з осушувачем (цеолітового типу). Перед дослідженням порошкові зразки наносилися на струмопровідну підкладку.

Питома поверхня дисперсних наповнювачів є одним з визначальних параметрів їх хімічної активності. Розрізняють геометричну питому поверхню, істину питому поверхню, яка враховує морфологію поверхні частинок та ефективну питому поверхню за натіканням рідини – опосередковане визначення адсорбційної здатності поверхні. Найбільш точно значення питомої поверхні наповнювача визначається за адсорбцією інертних газів [87], в даній роботі – аргону. Молекули такого адсорбату не деформуються в ході адсорбції і в умовах коли досягається заповнення поверхні мономолекулярним шаром молекул аргону, питому поверхню можна розрахувати за рівнянням (2.1).

$$S_{\text{пит}} = \frac{S_0 \times N_a \times A_n}{m_{\text{адс}}} \quad (2.1)$$

де S_0 -посадкова площа однієї молекули адсорбату, м²;

N_a – число Авогадро, що дорівнює $6,023 \times 10^{23}$;

A_n – кількість адсорбованого газу, моль на одиницю маси $m_{\text{адс}}$ адсорбента.

Підготовка проб для визначення включає в себе просушування наповнювача до повітряно-сухого стану та просіювання крізь сито з діаметром отвору 20 мкм. В ході проведення експерименту наповнювач додатково вакуумується, а процес адсорбції проходить при зниженій температурі та варіюванні тиску пари адсорбату. Одержані таким чином дані є достатньо точним визначенням питомої поверхні матеріалу, але для розрахунків адсорбційної здатності по відношенню до інших матеріалів можуть бути використані лише орієнтовно, оскільки тип активних центрів, які приймають участь в адсорбції, частота їх розташування, а також і посадкова площа молекул залежить від природи адсорбату.

Визначення питомої поверхні за пропусканням повітря, з іншого боку, використовує модель опору переносу газів через системи с частинками сферичної форми. В цій моделі використовується припущення, що поверхня частинок є ідеально гладкою, без мікро- або нанорельєфу. Вимірювання засноване на вимірюванні часу проходження відомого об'єму газу через шар пресованого дисперсного матеріалу. За відомими значеннями в'язкості повітря при температурі проведення досліду, а також розміру дослідної гільзи можливо встановити діаметр та щільність розташування капілярів в системі, а отже і середній розмір частинки та питому поверхню матеріалу. Для вимірювань використовувався прилад ПСХ-2 [88]. Об'єм завантаження проби становив 35 см³.

Встановлення питомої поверхні за змочуванням рідинами проводилося за методикою [89]. Цей метод полягає у встановленні висоти капілярного підняття рідини в циліндричному капілярі за певний проміжок часу. Використовуючи ці значення, а також об'єм рідини, що вібралася зразком питома поверхня дисперсного матеріалу розраховується опосередковано через значення розміру

капілярів між частинками. В методиці використовується вода як полярна рідина та бензол як неполярна, що дозволяє одержати питому поверхню при контакті адсорбента як з полярними так і з неполярними рідинами. Важливою умовою, яка виконується в даній роботі є нерозчинність дослідного зразку в рідинах, що використовуються для проведення експерименту.

Значення крайового кута змочування як енергетичної характеристики поверхні матеріалів також може бути визначене з використанням методики Дерягіна. Тим не менш, більш точне визначення можливе із застосуванням методики Уошбурна, описаної в [90] та [91], яка була використана в даній роботі. Згідно вказаному методу, готується суспензія дисперсного матеріалу у воді концентрацією до 5 мас. % наповнювача. Суспензія наноситься на препаративне скло та висушується при температурі 105 °С протягом 1 години, що призводить до формування рівномірного шару досліджуваного матеріалу на поверхні скла. На відстані 4-5 мм від краю скла на шарі суспензії робляться засічки, відстань від краю скла до засічок вимірюється. Пластина вміщується в пари неполярного розчинника (в роботі використовувався гексан) і кондиціонується протягом 20 хв. Далі її край дотикають до поверхні рідини, починаючи відлік часу та фіксують час досягнення фронтом змочування рівня засічки. Аналогічну послідовність дій виконують для води на тій же пластині. Розрахунок кута змочування водою ведуть за формулою (2.2).

$$\frac{2\eta \cdot h^2}{r \cdot \sigma \cdot t} = \cos \Theta \quad (2.2)$$

де h - висота капілярного підняття, м;

t – час підняття, сек.;

r – радіус капіляру, м;

$\cos \Theta$ – косинус кута змочування;

η – динамічна в'язкість змочувальної рідини, Па*с;

σ – поверхневий натяг рідини, що змочує порошок, Н·м.

Цей метод базується на припущенні, що значення крайового кута змочування мінеральних поверхонь гексаном близький до 0, а отже $\cos\Theta$ по гексану ≈ 1 . Це дозволяє виключити величину r з розгляду. Метод дозволяє визначити крайовий кут змочування дисперсних матеріалів з точністю ± 3 град.

Вологопоглинання досліджуваних зразків визначалося з використанням методики описаної в [92]. Випробування проводилося в тонкому шарі порошоків (до 2 мм) в умовах відносної вологості $96\pm 2\%$ до настання адсорбційної рівноваги.

Для визначення умовного тангенсу кута діелектричних втрат карбонатних наповнювачів застосовувалася методика [93]. Перед проведенням випробувань матеріал просушувався до повітряно-сухого стану.

Пористість структури матеріалу як характеристика структури композиційного покриття на його основі визначалася шляхом пресування просушених та дезагредованих зразків у сталевих гільзах під тиском 0,6 МПа та витримкою до завершення процесів ущільнення. Після цього визначалася об'ємна маса зразків, яка була характеристикою уявної густини, а отже і вільного об'єму упаковки частинок наповнювача. Вільний об'єм розраховувався за формулою (2.3):

$$V_0 = \frac{\rho_0 - \rho_1}{\rho_0} \quad (2.3)$$

Де ρ_0 – істинна густина наповнювача, г/см^3 , яка визначається за [94];

ρ_1 – уявна густина пресованого наповнювача, г/см^3 .

Олієємність дисперсних наповнювачів визначалася за методикою [95] яка включає встановлення рівноважної кількості низькомолекулярного пластифікатору – диоктилфталату, яка потрібна для змочування поверхні частинок матеріалу та заповнення міжчастинкових проміжків.

2.2.2 Методи дослідження властивостей плівкоутворювачів та взаємодії на межі поділу фаз плівкоутворювач-наповнювач

Хімічний склад плівкоутворювачів та наявність функціональних груп в їх складі досліджувалася методом інфрачервоної спектроскопії на приладі Specord IR-75. Зразки плівкоутворювачів були приготовані у вигляді вільних плівок товщиною 60-80 мкм шляхом формування з розчину на фторопластовій підкладці з наступним випаровуванням розчинника. Інтерпретація одержаних ІЧ-спектрів в області від 4000 до 400 см^{-1} здійснювалася відповідно до інформації джерел [96] та [97] відношенням хвильових чисел смуг поглинання.

Взаємодія полімера з наповнювачем визначалася шляхом визначення зміни положення та інтенсивності (у випадку формування хімічних зв'язків) або лише інтенсивності (у випадку формування вандерваальсівських зв'язків) смуг поглинання функціональних груп високомолекулярних плівкоутворювачів та поверхні наповнювача відповідно до рекомендації [38]. Цей метод також було використано для оцінки ступеня взаємодії кремнійорганічних поверхнево-активних речовин з наповнювачем, зокрема, оцінювалася зміна інтенсивності смуг поглинання, які відповідають валентним коливанням зв'язків О-Н (координати 3450-3360 см^{-1} [98]), що відносяться до поверхневих гідроксильних груп карбонатів. Цей показник був використаний для опосередкованого визначення зміни гідрофільності матеріалів під час модифікації міжфазного шару.

Деякі відомості про хімічний склад, кристалічну будову та поведінку наповнювачів в широкому діапазоні температур було одержано шляхом повного термічного аналізу. Для зняття даних використовувався прилад марки Derivatograph Q 1500 D, діапазон температур вимірювання – від 20 до 1000 °С. Використовувалися кварцові тиглі, маса наважки наповнювачів та композицій знаходилася в межах від 0,3 до 0,6 г. Інтерпретація термограм проводилася у відповідності до [99].

Вплив модифікації поверхні наповнювачів на її здатність до олеофільних взаємодій був встановлений опосередковано шляхом визначення реологічних

параметрів суспензій оброблених та необроблених пігментів в розчиннику оксилі. Зокрема, за реологічними кривими (Рис. 2.6) визначено значення статичної межі плинності систем $Pk1$, динамічної межі плинності $Pk2$ та ступінь тиксотропності систем як площа області між кривими прямого (1) та зворотнього (2) ходу.

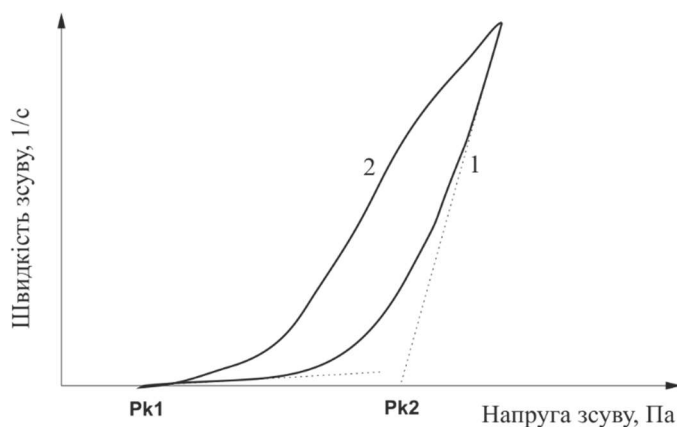


Рис. 2.6 Приклад реограми дисперсії.

1 – крива прямого ходу;

2 – крива зворотнього ходу.

Одержання реологічних кривих здійснювалося на приладі Rheotest-II. Об'єм зразку – 50 мл, діапазон швидкості зсуву – від $0,1 \text{ c}^{-1}$ до 450 c^{-1} . Інтерпретація результатів визначення здійснювалася з міркувань міцності коагуляційних структур дисперсних матеріалів: при підвищенні спорідненості між поверхневою енергією дисперсної фази та дисперсійного середовища коагуляційні зв'язки структури зміцнюються за рахунок підвищення стабільності сольватаційних оболонок частинок наповнювача [100].

Адсорбційна здатність наповнювачів була визначена за перапаративною методикою динамічної хроматографії у відповідності до [101]. В якості хроматографічної колонки використовувалася кварцова трубка діаметром 6 мм, шар наповнювача запресовувався в колонку висотою 20 мм. Для інтенсифікації просочування розчинів полімеру крізь колонку було використано водоструменевий насос, під'єднаний до виходу з колонки. Розчин на виході з колонки відбирався

порціями, фіксувалася кількість розчину (мл), методом гравіметрії визначалася концентарція в ньому полімеру. Загальна адсорбція полімеру наповнювачем А визначалася як інтегральна кількість плівкоутворювача, сорбована на поверхні частинок (2.4).

$$A = \frac{(C_0 - C_s) \times V_0}{m_f} \quad (2.4)$$

де C_0 – концентрація елюючого розчину полімеру, г/мл,

C_s – концентрація елюючого розчину на виході з колонки, г/мл,

V_0 – об'єм розчину в момент закінчення процесу адсорбції, мл,

m_f – маса наповнювача, запресованого в колонку, г.

2.2.3 Методи дослідження експлуатаційних властивостей композиційних покриттів

В роботі застосовані методи дослідження експлуатаційних властивостей покритті, звичні для індустрії лакофарбових матеріалів за відповідними стандартами. Дослідження проводилося за багатьма параметрами для всебічного опису властивостей тонкошарових композитів для їх ефективного подальшого застосування.

Адгезія покриттів визначалася методом ґраткових надрізів за [102]. Суть методу полягає в тому, що на поверхню тонкого шару покриття наносяться рівномірні паралельні надрізи за допомогою сталевого леза, а потім друга серія надрізів перпендикулярна першим. Висновок про адгезію надають в балах, що відповідає різному ступеню деламінації покриття при надрізанні. Покриття з найвищою адгезією (всі квадрати надрізів з рівними краями, без деламінації) одержують 1 бал, а покриття, які більше ніж на 60 % деламіновані – 4 бали. Цей метод є порівняльним, оскільки не надає абсолютних значень сили адгезії, а результати в значній мірі залежать від жорсткості матеріалу покриття.

В'язкість лакофарбових матеріалів оцінювалася за [103] з використанням віскозіметру ВЗ-246. Суть методу контролю полягає у встановленні часу витікання певного об'єму досліджуваної рідини крізь сопло фіксованого діаметра (2 мм). Значення в'язкості записуються в секундах. Використання методу статичної віскозіметрії наряду з набагато більш інформативною ротаційною, в даній роботі обумовлено широкою промисловою практикою застосування даного методу.

Сухий залишок лакофарбового матеріалу в мас. % визначався за методом [104]. Суть методу полягає у визначенні маси наважки лакофарбового матеріалу, наступного висушування (випаровування летких компонентів) та визначення долі залишку гравіметрично.

Покривна здатність визначалася за [105]. Суть методу полягає в послідовному нанесенні та висушуванні шарів фарби до одержання такої її товщини, яка дозволяє зробити покриття оптично непроникним при умові використання контрастного субстрату.

Еластичність тонкошарових композитів встановлювалася за [106] на приладі «прес Еріксена». За цим методом покриття наносяться на тонкий сталевий субстрат і після повного висихання при температурі випробування згинаються навколо градуйованих циліндрів діаметрами від 20 до 1 мм. Значенням еластичності вважається такий діаметр циліндру, на якому спостерігається тріскання покриття.

Стійкість до удару визначалася за стандартом [107]. Суть методу полягає у встановленні мінімальної висоти падіння градуйованого бойка масою 500 г на поверхню покриття, яка достатня для формування на ній тріщин. Метод нормує товщину покриття та температуру проведення випробування.

Стійкість покриттів до статичної дії води було визначено за [108].

Суть методу полягає у вміщенні зразку покриття на сталевому субстраті у відповідну рідину до появи ознак корозії або зміни декоративно-експлуатаційних параметрів (блиску, адгезії, еластичності). Оскільки кремнійорганічні фарби при старінні підвищують крихкість, в якості арбітражного параметру було обрано саме еластичність покриттів.

Випробування стабільності шару лакофарбового матеріалу в умовах динамічної вібрації проводилося у відповідності до п. 2.4. (метод 103 1.6. за [109]) В якості дослідних зразків використовувалися пластини зі сталі 0,6 кп товщиною 1 мм, вкриті шаром дослідного покриття товщиною 250 мкм. Після витримки пластин в умовах резонансної вібрації протягом 1.5 годин, визначалася наявність тріщин та деламінації покриттів, а також такі параметри як адгезія, крайовий кут змочування водою, міцність на удар.

Мікротвердість покриттів визначалася методом вдавлювання алмазних іденторів за [110]. Суть методу полягає у встановленні співвідношення між глибиною проникнення, яка опосередковано визначається як площа відбитку від сили тиску на стрижень з алмазним ідентором. Випробування проводилися на приладі 402 MVD (вир. Instron, США) за методом відновлених відбитків, використовували ідентор в формі чотирьохгранної піраміди. Товщина досліджуваних покриттів становила 250 мкм. Загальний хід випробувань відповідав рекомендаціям [111].

Глибина проникнення іонів кремнію та кальцію в сталеві субстрати визначалася методом мас-спектрометрії вторинних іонів, описаним в [112]. [113]. Суть методу полягає в опроміненні досліджуваного субстрату та фіксації вторинних іонів методом мас-спектрометрії. Метод часто використовується для дослідження металічних сплавів, тонкошарових силікатних матеріалів, полімерних матеріалів.

Внутрішні напруги в покриттях визначалися консольним методом, описаним в [114], який полягає у встановленні граничного прогину субстрату з відомим модулем пружності в процесі отвердження покриття (за рахунок випаровування розчинника та реакцій зшивання ланцюгів). Метод використовує градуйовані сталеві субстрати товщиною 60-100 мкм та оптичний катетометр для точного вимірювання прогину.

Стійкість покриттів до дії кліматичних факторів визначалася у відповідності до рекомендацій [115]. Причому, детально було розглянуто як дію кожного

фактору (крапельна вода, сонячна радіація, наявність мікроорганізмів), так і інтегральну дію перерахованих чинників атмосферного старіння покриттів.

Ефективність протикорозійної дії експериментальних покриттів визначалася електрохімічним методом зі створенням тестової комірки, заповненої електролітом (водний розчин хлорводневої кислоти) [116]. Покриття однакової товщини (300 мкм) були порівняні за втратою ізоляційних властивостей внаслідок дифузії електроліту, що виражалося в підвищенні значень електричного струму, який фіксувався на електродах системи. Відповідно, підвищення струму відповідає втраті захисних властивостей матеріалу.

2.2.4 Математична обробка результатів дослідження

З метою підвищення точності одержаних експериментальних даних в роботі використовувалася оцінка їх достовірності за критерієм Стюдента [117]. Розраховувалося середньоквадратичне відхилення та математичне очікування кожної величини.

Для моделювання характеру залежностей, експериментальні дані апроксимувалися. Адекватність апроксимованих моделей була оцінена за критерієм Фішера [118], [119].

2.3 Висновки до розділу 2

1. Сформульовано теоретичні передумови вибору природніх карбонатних наповнювачів вітчизняних родовищ, зокрема: новгород-сіверського, слов'янського, волчярівського, сумського та березанського. Визначено групу наповнювачів порівняння: дроблений мармур турецького виробництва та хімічно осаждена крейда.

2. Обґрунтовано вибір поліорганосилоксанового плівкоутворювача: поліметилфенілсилоксану в формі продукту КО-08;

3. Обґрунтовано вибір кремнійорганічних модифікаторів поверхні карбонатних наповнювачів, які включають в себе метилсиліконати натрію та калію, а також поліметилгідридсилоксан;

4. Складено схему дослідження, яка включає в себе три групи методів: встановлення гранулометричних та поверхневих характеристик наповнювачів, оцінку взаємодії на міжфазній поверхні полімер-наповнювач та методи визначення фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей захисних покриттів;

5. Сформульовано принципи забезпечення статистичної достовірності результатів досліджень та математичної обробки експериментальних даних.

РОЗДІЛ 3

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВІТЧИЗНЯНОЇ ОСАДОВОЇ КРЕЙДИ ТА ЇХ ПОРІВНЯЛЬНА ОЦІНКА

Враховуючи специфіку процесів утворення і формування природних карбонатів кальцію та їх подальших перетворень при специфічній дії зовнішніх факторів [120] для об'єктивної оцінки фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей застосовано ряд незалежних сучасних методів інструментального аналізу. Окрім того, в якості еталонів для порівняння було вибрано широко відомі турецькі кальцити фірм Nigcal, Normcal, Omyacarb різного ступеню дисперсності та хімічно осажену крейду ТОВ "Реактив". Такий вибір дозволить дати відповідь як в частині впливу визначених факторів процесів формування породоутворюючих мінералів карбонатного походження в природних умовах, так і оцінити потенційні можливості їх керованої зміни в умовах штучного синтезу та подальшої технологічної переробки.

Порівняльна оцінка досліджуваних карбонатів здійснювалась за широкою лінійкою показників їх фізико-хімічних властивостей. Перелік останніх включає хімічний і мінералогічний склади, вміст органічної складової та адсорбованої води, дисперсність, пористість, мікроструктуру і питому поверхню, визначену за різними фізичними принципами, енергетичний стан поверхні карбонатів кальцію, їх змочуваність рідинами різної полярності та адсорбційну здатність.

Такий обширний перелік оцінюваних властивостей дозволить об'єктивно проаналізувати, на наш погляд, вітчизняні осадові крейди в порівнянні з хімічно осадженими та закордонними карбонатами кальцію.

3.1 Хімічний і мінералогічний склади карбонатів кальцію

Визначення і порівняння хімічного складу досліджуваних карбонатів здійснювалось за застосуванням різних методів аналізу. Так, в частині елементного складу, виконаного методом рентгенофлуоресценції, встановлено, що вміст

кальцію у природних крейд змінюється в межах 96,8 (новгород-сіверська) – 98,3 мас. % (АПП "Надра") (табл. 3.1). Серед інших елементів заслуговує уваги наявність кремнію (1,0 – 2,1 мас. %), заліза (0,2 – 0,6 мас. %) та стронцію (0,1 – 0,6 мас. %). Кількість сірки не перевищує 0,1 мас. %, а марганцю 0,07 мас. % (за виключенням деяких марок Волчяровського крейдяного кар'єру).

Таблиця 3.1

**Елементний склад (мас. %) за даними рентгенофлуоресцентного аналізу
крейди вітчизняних родовищ**

Виробник	Ca	Si	Fe	Mn	S	Sr
АПП "Надра"	98,3	1,1	0,3	0,05	0,1	0,2
Волчяровський крейдяний кар'єр	97,1-98,1	1,2-1,9	0,3-0,6	0,06-0,14	0,1	0,1-0,2
Новгород-Сіверський завод будівельних матеріалів	96,8	2,1	0,3	0,07	0,1	0,6
СІС "Сода"	98,2	1,2	0,3	0,05	0,1	0,2
Слов'янський крейдо- вапняний завод	97,8	1,5	0,4	0,04	0,1	0,2
Сумиагропромбуд	97,8-98,1	1,0-1,3	0,2-0,4	0,04-0,06	0,1	0,3-0,4

Стосовно турецьких кальцитів фіксується дещо підвищений, в порівнянні з осадовою крейдою, вміст кальцію. Максимальна різниця знаходиться на рівні 2,5, а мінімальна 0,4 мас. % (табл. 3.2).

Вміст кремнію не перевищує 1,0, а заліза 0,2 мас. %. Концентрація сірки знаходиться на рівні вітчизняних крейд. Крім того, в складі кальцитів присутній фосфор (до 0,3 мас. %). Тобто, за даними рентгенофлуоресцентного аналізу різниця в елементному складі відмічається по Ca, Si, Fe в максимальних межах 2,5 – 0,4 мас. %.

Таблиця 3.2

**Елементний склад (мас. %) за даними рентгенофлуоресцентного аналізу
кальцитів виробництва Туреччини**

Виробник / марка		Ca	Si	Fe	S	P
Omyacarb	1T – KA	99,3	0,7	0,04	–	–
	2T – KA	98,7	0,9	–	0,1	0,2
	3 – KA	98,8	0,8	0,10	–	0,3
	5 – KP	98,9	0,8	0,03	–	0,3
Anacarb	CT – 1	98,7	1,0	–	–	0,3
	CT – 3	99,1	0,8	–	0,1	–
Normcal 2		99,2	0,6	0,20	–	–
Normcal 20		99,1	0,8	–	0,1	–
Nigcal 20		99,3	0,6	–	0,1	–

Таблиця 3.3

Хімічний склад осадової крейди різних регіонів України

Крейда	Вміст оксидів, мас. %						в.п.п.
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	
Волчяровська	1,80	0,12	0,08	53,4	0,24	–	44,36
Новгород-сіверська	0,01	1,30	0,15	55,0	0,34	–	43,20
Здолбунівська	0,27	0,25	0,13	55,0	0,25	0,07	43,49

Хімічний аналіз (за оксидним складом) крейди з різних регіонів України засвідчив високу її однорідність (табл. 3.3). Вміст CaO коливається в межах 53,4 – 55,0 мас. %. Серед інших оксидів слід відмітити наявність Al₂O₃ (0,12 – 1,20 мас. %) і MgO (0,24 – 0,34 мас. %). Все це фіксується на фоні вже згаданого кремнію (вміст SiO₂ варіює від 0,01 до 1,80 мас. %). Слід відмітити певну кореляцію між

концентраціями оксидів кремнію і алюмінію. Мінімальний вміст першого відповідає максимальній кількості другого, і навпаки.

Наведені вище дані з використання різних методів хімічного аналізу не дозволяють в повній мірі оцінити всі особливості складу природної крейди. Зокрема залишається відкритим питання стосовно вмісту так званої "органічної складової" та адсорбованої води [121]. Тому для визначення вмісту останніх використано метод кількісної інфрачервоної спектроскопії.

Для аналізу використовувались ділянки ІЧ-спектрів в інтервалі частот 2850 – 3645 cm^{-1} . В контексті особливостей хімічного складу досліджуваних карбонатів слід звернути увагу на параметри їх смуг поглинання, відповідальних за валентні коливання адсорбованої води [122] (3422 – 3440 cm^{-1}) та зв'язків С – Н (2852 – 2982 cm^{-1}) (рис. 3.1 – 3.3, табл. 3.4). Мінімальні значення відношення інтенсивностей (J_0 / J) для першої групи на рівні 0,08 – 0,09 зафіксовані для імпортованих кальцитів.

Серед вітчизняних крейд їх максимум відмічено для ХОК (0,34 при смузі 3423,2 cm^{-1}), а також появу смуги, характеристичної для валентних коливань ОН груп (3643,3 cm^{-1} , $J_0 / J = 0,23$). Остання відсутня в складі ІЧ-спектрів всіх інших карбонатів. Слід також акцентувати, що в складі ХОК чільне місце належить мінералу арагоніт.

Природна осадова крейда має цей показник на рівні 0,24 (волчєяровська КН-5 і ММС-1 Суміагропромбуд) – 0,17 (слов'янська ММС-2).

Характерно, що в першому випадку в складі крейди переважний вміст арагоніту, а в другому – кальциту. При цьому слід відмітити для новгород-сіверської ММС-1 при наявності більшої кількості арагоніту значення J_0 / J складає 0,18.

За вмістом органічної складової (значення показника J_0 / J смуг в діапазоні 2852–2983 cm^{-1}) в досліджуваних природних карбонатах чільне місце належить Nigcal 20 ($J_0 / J = 0,23$ –0,37), тоді як для вітчизняних крейд відношення інтенсивностей складають 0,09–0,19 з мінімумом у ХОК (0,07–0,13) та новгород-сіверської ММС-1 (0,09–0,16). Тобто, концентрація органічних речовин в складі

українських природних крейд суттєво не відрізняється для різних родовищ і знаходить на дещо нижчому (~ в 1,5 рази) ніж у кальцитів марки Normcal 2 рівні.

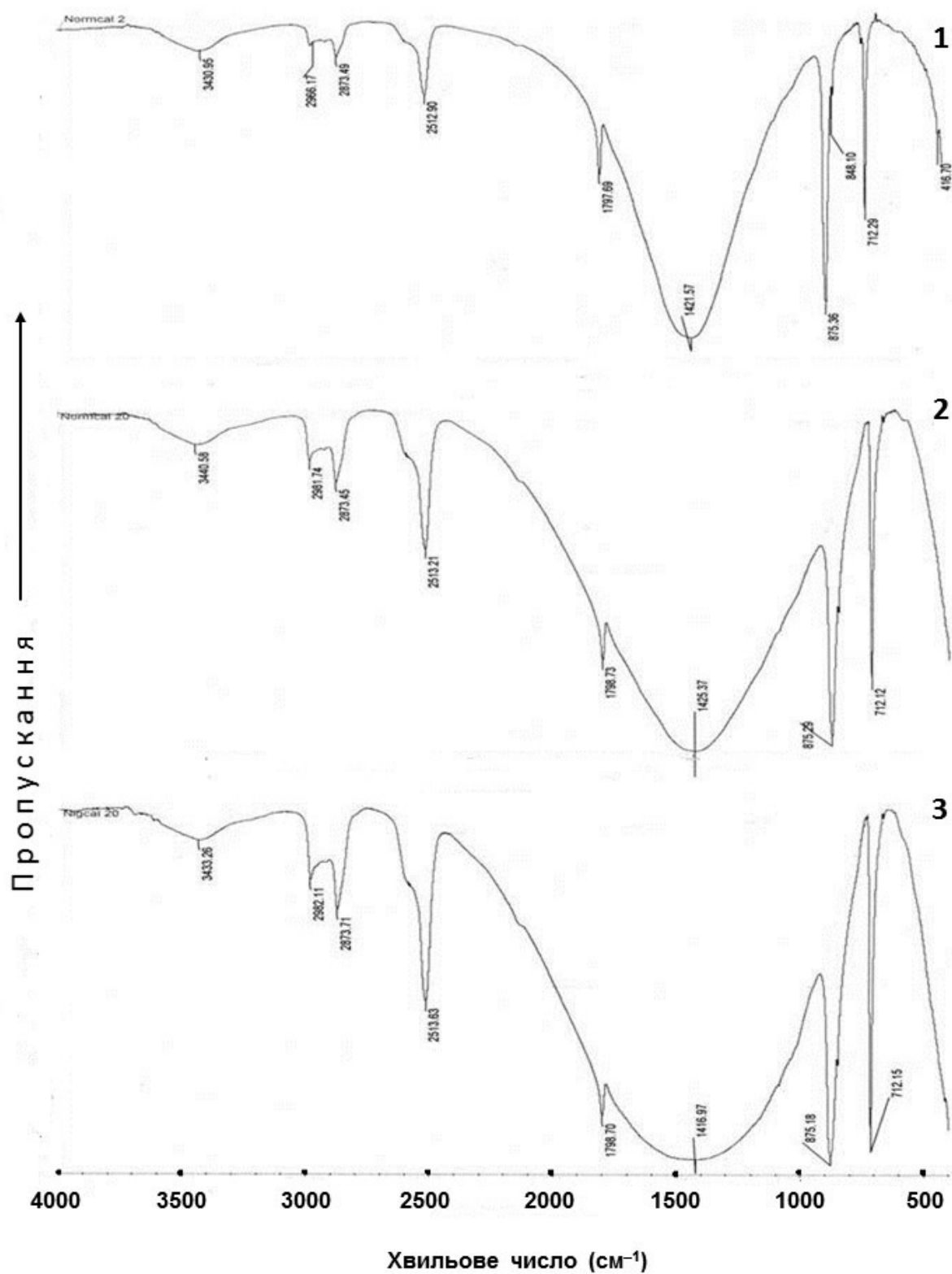


Рис. 3.1 ІЧ-спектри турецьких кальцитів:
1 – Normcal 2; 2 – Normcal 20; 3 – Nigcal 20

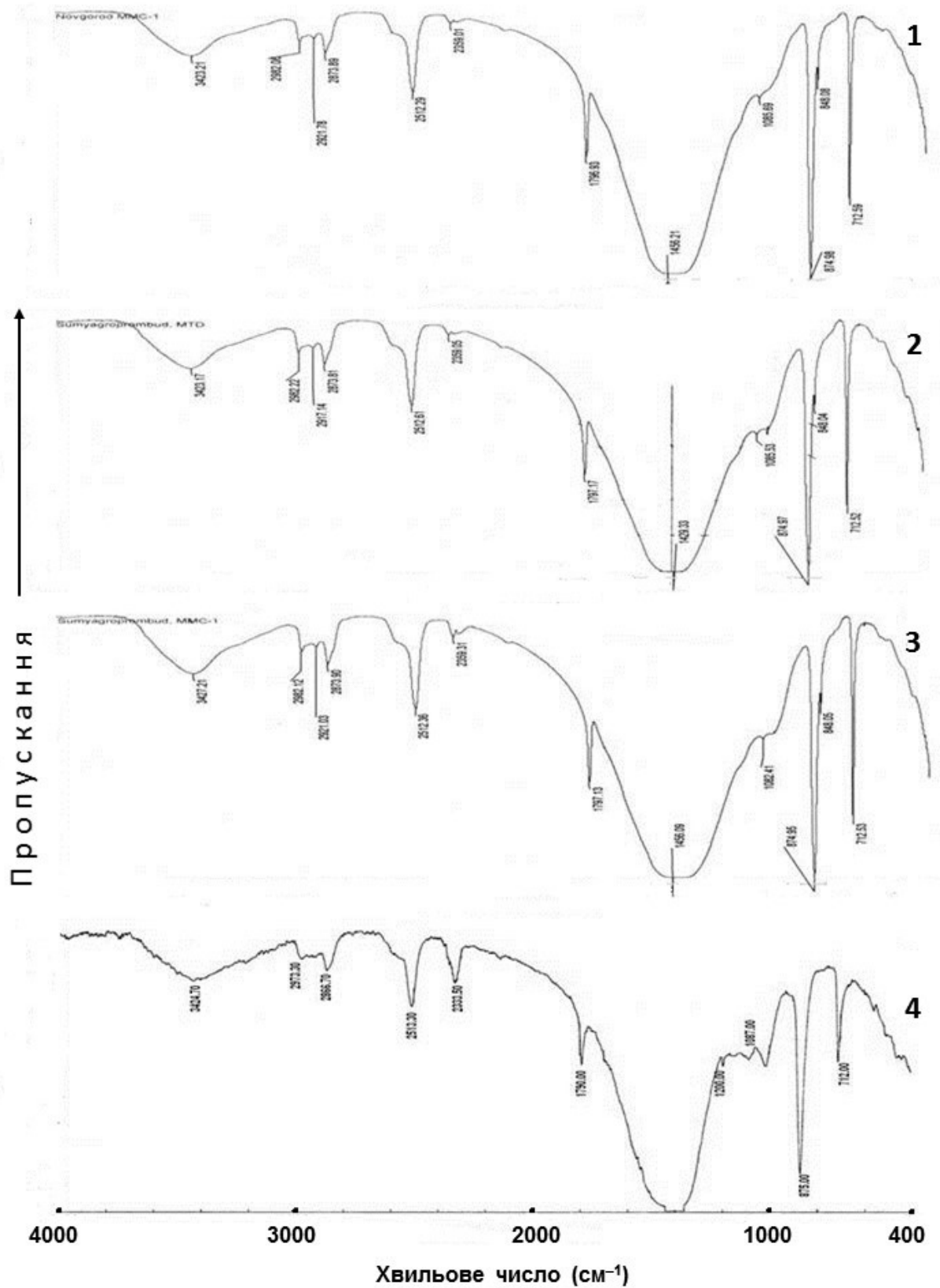


Рис. 3.2 ІЧ-спектри осадової крейди північно-східних і західних родовищ України: 1 – новгород-сіверська MMC-1; 2 – МТД Сумиагромпромбуд; 3 – MMC-1 Сумиагромпромбуд; 4 – здолбунівська

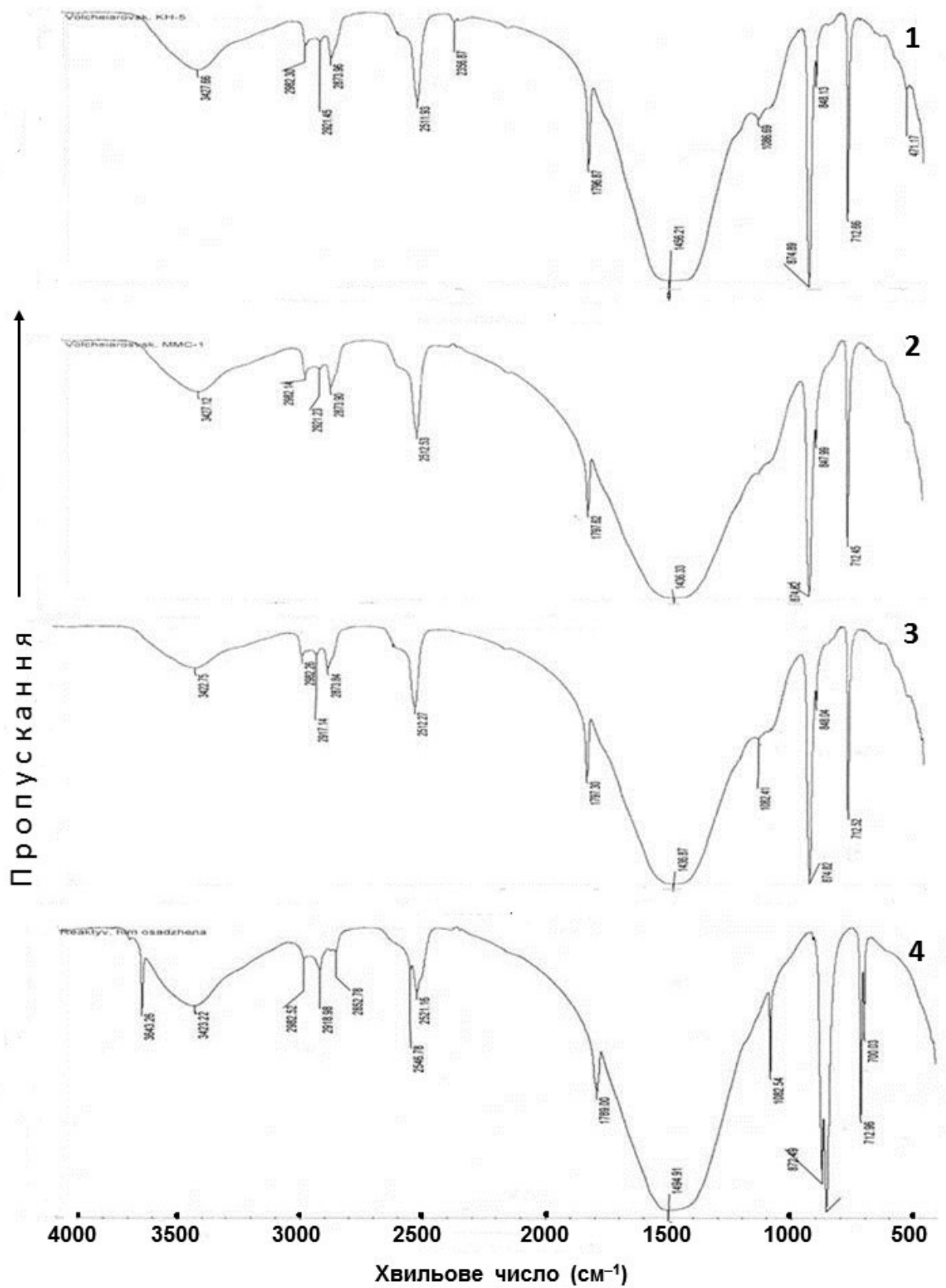


Рис. 3.3 ІЧ-спектри крейди Донбасу:

1 – волчярівська КН-5; 2 – волчярівська ММС-1;

3 – слов'янська ММС-2; 4 – хімічно осаджена

**Параметри смуг поглинання карбонатів кальцію в діапазоні 2850–3645
см⁻¹**

Матеріал		Частота смуги поглинання, см ⁻¹	Відношення інтенсивностей смуг поглинання J ₀ / J
1		2	3
Nigcal 20		3433,3	0,08
		2982,1	0,23
		2873,7	0,37
Normcal 20		3440,6	0,09
		2981,7	0,22
		2873,4	0,24
Normcal 2		3431,0	0,08
		2966,2	0,06
		2873,0	0,10
Волчяровський	ММС-1	3427,1	0,33
		2982,1	0,12
		2921,2	0,09
		2873,9	0,19
	КН-5	3427,7	0,24
		2982,3	0,10
		2921,4	0,09
		2874,0	0,18
Новгород-Сіверський	ММС-1	3423,2	0,12
		2982,1	0,10
		2921,8	0,09
		2873,9	0,16

1		2	3
Суmiaагропромбуд	МТД	3493,2	0,21
		2982,2	0,11
		2917,1	0,09
		2873,8	0,18
	ММС-1	3427,2	0,24
		2982,1	0,12
		2921,0	0,10
		2873,9	0,19
Слов'янський ММС-2		3422,8	0,17
		2982,3	0,10
		2917,1	0,10
		2873,8	0,17
Хімічно осаджений ТОВ "Реактив"		3643,3	0,23
		3423,2	0,34
		2982,5	0,01
		2915,0	0,13
		2852,8	0,07

Отримані дані відносно хімічного складу карбонатів кальцію не дозволяють в повній мірі оцінити його вплив на фізико-хімічні властивості їх поверхні. Підґрунттям може бути можливість формування різних модифікацій (поліморфізм) карбонат-іону і, як наслідок, структури та властивостей. Тому з метою уточнення мінералогічного складу досліджуваних матеріалів проведено детальний кількісний аналіз їх ІЧ-спектрів в діапазоні частот 712 – 2525 см⁻¹.

Аналіз інфрачервоних спектрів досліджуваних карбонатів в частині структуроутворюючих елементів (карбонат – аніон) дозволяє констатувати наявність смуг поглинання різної інтенсивності. Серед останніх переконливо

фіксуються досить інтенсивні в діапазоні $712,0 - 712,7$, $874,6 - 875,4$ cm^{-1} і меншої при 1797 та $2511,9 - 2513,6$ cm^{-1} , а також ще меншої інтенсивності при 2615 cm^{-1} . Особливий інтерес представляє і широка смуга поглинання карбонат-аніона в інтервалі $1417,0 - 1456,2$ cm^{-1} для природних карбонатів і $1494,9$ cm^{-1} для хімічно осаджених.

Смуги поглинання першої і другої груп присутні в складі ІЧ-спектрів всіх досліджених матеріалів і зумовлені наявністю мінералу кальциту. Малоінтенсивна смуга при 2605 cm^{-1} належить доломітозованому кальциту. Окрім відмічених модифікація карбонату кальцію зафіксовано також і присутність арагоніту (малоінтенсивні смуги поглинання при 1060 і 848 cm^{-1}).

Стосовно інших мінералів слід відмітити, що тільки в складі вітчизняних карбонатів присутні кисневі сполуки кремнію (слабкі смуги поглинання при $1070-1087$ cm^{-1} , відповідальні за валентні коливання зв'язку Si – O).

Провести оцінку смуг поглинання, відповідальних за коливання доломітозованого кальциту (для 2605 cm^{-1}), кальциту (1797 cm^{-1}), арагоніту (1060 , 848 cm^{-1}) і кварцу ($1080 - 1087$ cm^{-1}) не представляється можливим внаслідок їх слабкої інтенсивності.

Відносно смуги в діапазоні $2511,3 - 2513,6$ cm^{-1} (кальцит) зроблено порівняння відношень їх інтенсивностей (J_0 / J). Встановлено, що цей показник для турецьких кальцитів складає в рамках від $0,22$ (Normcal 2) до $0,97$ (Nigcal 20) (табл. 3.5).

Вітчизняні крейди мають значення J_0 / J переважно на рівні $0,41-0,50$, а мінімуми зафіксовано для хімічно осадженого матеріалу ($0,27$ при зміщенні смуги поглинання до $2521,2$ cm^{-1}).

Більш повну кількісну інформацію відносно кальциту отримано з використанням даних по смугах поглинання при 712 та 875 cm^{-1} . Так, у першому випадку відношення інтенсивностей складає $0,7-6,0$ для імпортованих карбонатів і $0,58-2,89$ для українських. Напівширина цієї смуги знаходиться на рівні відповідно $6,0-11,9$ та $5,8-6,0$ cm^{-1} для природної крейди і $11,6$ cm^{-1} – хімічно осадженої.

Смуга поглинання при 875 cm^{-1} характеризується більш високим рівнем відмічених показників. Відношення її інтенсивностей становить $2,91 - 16,50$ для

матеріалів Nigcal і Normcal та 4,54-17,12 – природної і хімічно осадженої крейди, а напівширина 23,8-47,6 та 23,2-34,9 см^{-1} .

Таблиця 3.5

**Параметри основних смуг поглинання карбонату кальцію
(модифікація кальцит)**

Карбонат кальцію (вид)		Частота поглинання, см^{-1}	Напівширина смуги ($\Delta\nu_{1/2}$) см^{-1}	Відношення інтенсивностей J_0 / J
1		2	3	4
Nigcal 20		712,2	11,9	6,00
		875,2	47,6	16,50
		2513,6	–	0,97
Normcal 20		712,1	6,0	2,14
		875,3	41,7	2,91
		2513,2	–	0,62
Normcal 2		712,3	6,0	0,71
		875,4	23,8	4,31
		2512,9	–	0,22
Волчяровський	ММС-1	712,4	5,8	2,89
		874,6	23,5	13,20
		2512,5	–	0,49
	КН-5	712,7	6,0	2,60
		874,9	23,8	14,67
		2511,9	–	0,45
Новгород-Сіверський ММС-1		712,6	5,8	2,22
		875,0	23,2	14,78
		2512,3	–	0,41

1		2	3	4
Суміагропромбуд	МТД	712,5	5,8	2,45
		875,0	23,2	14,11
		2512,6	–	0,46
	ММС-1	712,5	6,0	2,84
		875,0	23,8	17,12
		2512,4	–	0,50
Слов'янський ММС-2		712,5	5,8	2,27
		874,8	23,2	14,00
		2512,3	–	0,42
Здолбунівський		712,0	–	0,58
		875,0	33,3	4,54
		2513,3	–	0,34
Хімічно осаджений ТОВ "Реактив"		713,0	12,6	1,69
		872,5	34,9	8,93
		2521,2	–	0,27

Таблиця 3.6

**Параметри смуг поглинання карбонатів кальцію
в інтервалі 1417,0 – 1494,9 см⁻¹**

Карбонат кальцію (вид)	Частота поглинання, см ⁻¹	Напівширина смуги ($\Delta\nu_{1/2}$) см ⁻¹	Відношення інтенсивностей J_0/J
1	2	3	4
Nigcal 20	1417,0	1047	21,85
Normcal 20	1425,4	938	45,33
Normcal 2	1421,6	562	10,58

1	2	3	4
Волчяровський ММС-1	1436,3	703	35,25
КН-5	1456,2	484	26,80
Новгород-Сіверський ММС-1	1456,2	516	47,33
Сумиагропромбуд МТД	1429,3	594	32,25
ММС-1	1456,1	570	34,25
Слов'янський ММС-2	1436,9	578	35,25
Здолбунівський	1436,0	440	30,50
Хімічно осаджений ТОВ "Реактив"	1494,9	530	35,25

Серед українських крейд переважаючий вміст доломітованого кальциту зафіксовано для МТД Сумиагропромбуд. Смуга поглинання при $1429,3 \text{ см}^{-1}$ з параметрами: відношення інтенсивностей - 32,55, напівширина – 594 см^{-1} .

Кальцит переважає в складі волчяровської ММС-1, слов'янської ММС-2 та здолбунівської крейд. Смуги поглинання в інтервалі $1436,0-1436,9 \text{ см}^{-1}$ мають параметри $J_0 / J = 30,50 \div 35,25$; $\Delta\nu_{1/2} = 440 \div 703 \text{ см}^{-1}$.

В складі всіх інших матеріалів фіксується арагоніт ($1456,2 \text{ см}^{-1}$, $J_0 / J = 26,80 \div 47,33$; $\Delta\nu_{1/2} = 484 \div 570 \text{ см}^{-1}$). Особливо слід відмітити хімічно осаджену крейду. Основна смуга поглинання зміщується до $1494,9 \text{ см}^{-1}$ при $J_0 / J = 35,25$, а $\Delta\nu_{1/2} = 530 \text{ см}^{-1}$.

Експериментальні дані, отримані з використанням методу ІЧ-спектроскопії, підтверджені і результатами рентгенофазового аналізу (РФА) основних видів осадової крейди (рис. 3.4). Кількісний аналіз засвідчив, що вміст кальциту в їх складі знаходиться в межах (мас. %): 94,8-97,6; доломіту 1,1-1,6; кварциту 0,1-1,8; каолініту 0,3-3,3; гідроксидів заліза 0,1-0,2 (табл. 3.7)

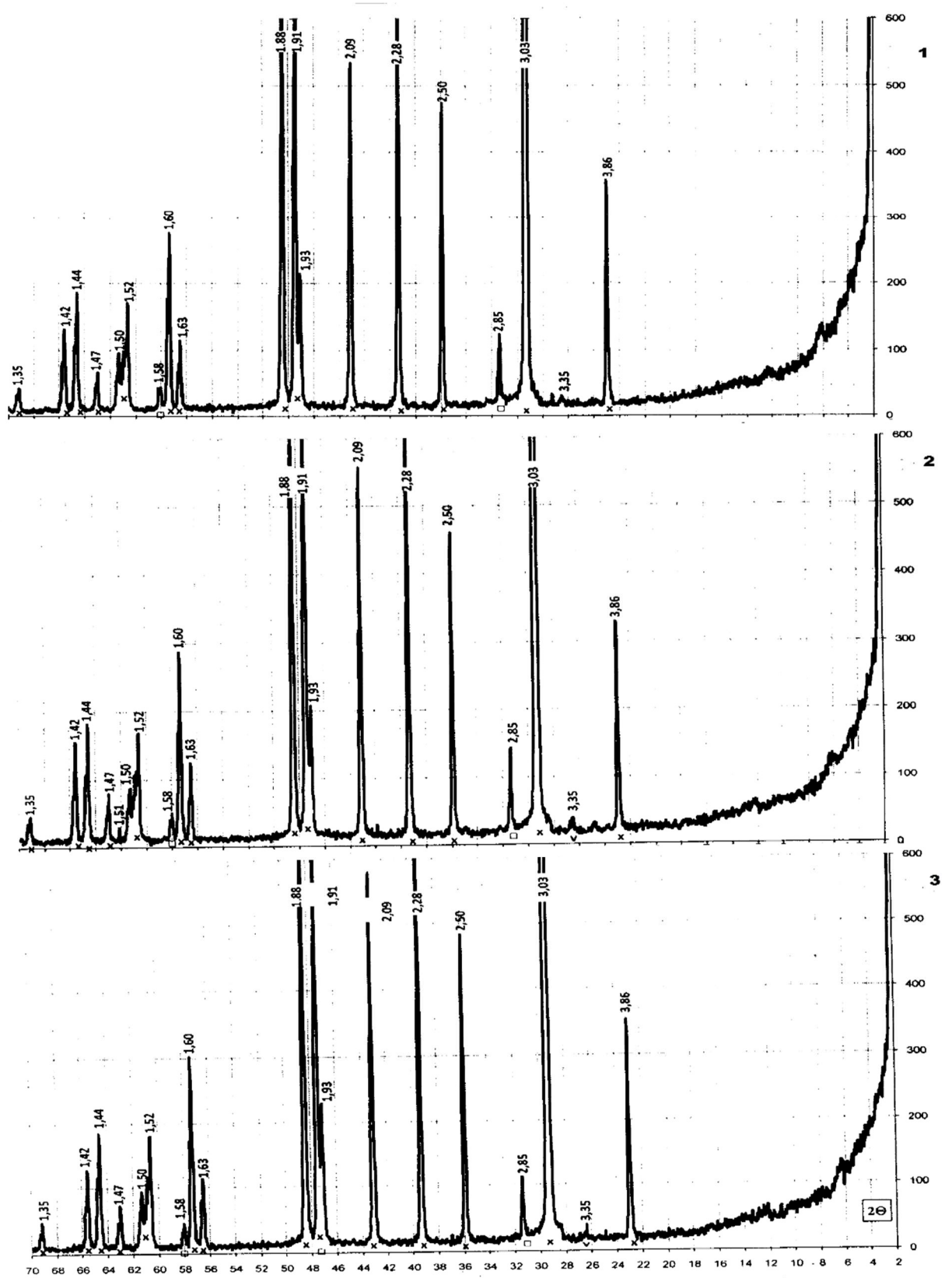


Рис. 3.4 Дифрактограма крейд:

1 – новгород-сіверська; 2 – волчяровська; 3 – здолбунівська

Позначення: × кальцит, √ кварц, □ доломіт

Мінералогічний склад крейди різних регіонів України

Крейда	Вміст породоутворюючих мінералів, мас. %				
	кальцит	доломіт	кварц	каолініт	гідроксиди заліза
волчяровська	94,8	1,1	1,8	0,3	0,1
новгород-сіверська	97,3	1,6	0,1	3,3	0,1
здолбунівська	97,6	1,2	0,5	0,6	0,1

Волчяровська крейда при цьому характеризується відносно меншим вмістом кальциту та більшим кварцу. Новгород-сіверська майже на порядок має в своєму складі більше каолініту, в порівнянні з іншими, на фоні мінімальної концентрації кварцу.

Таким чином, використання незалежних методів фізико-хімічного аналізу в частині ідентифікації хімічного і мінералогічного складів досліджуваних карбонатів кальцію різного походження та виробників показали наявність відносно незначних відмінностей в елементному складі вітчизняної крейди та турецьких кальцитів, досить високу однорідність хімічного складу осадової крейди родовищ різних регіонів України. В той же час необхідно відмітити присутність всіх трьох модифікацій карбонату кальцію в різних кількостях в складі осадових крейд України. Суттєво різняться і кількості адсорбованої води та органічної складової, які характерні для їх різновидів. Все це дає підстави для детального дослідження зв'язку в системі: "склад – структура – властивості". В першу чергу передбачається вивчення фізико-хімічних властивостей поверхні різних модифікацій карбонату кальцію. Останні, як відомо, в значній мірі визначають ефективність застосування карбонатних наповнювачів в складі оздоблювальних матеріалів.

3.2 Дисперсність, структура і питома поверхня осадової крейди

Наявність значних відмінностей в складі природної осадової крейди та, як наслідок, властивостей її різновидів має певний вплив на структуру, дисперсність і рівень питомої поверхні останніх. Вказані властивості в свою чергу разом з хімічним і мінералогічним складами можуть чинити певну дію на процеси взаємодії в системі карбонатний наповнювач – зв'язуюче в частині глибини їх протікання та можливих напрямків реалізації потенційно ймовірних механізмів.

Тому з метою доповнення інформації відносно складу природної осадової крейди було оцінено ступінь дисперсності її різновидів, особливості мікроструктури та рівень питомої поверхні. Всі ці дані представлені в контексті порівняння на фоні основних марок турецьких кальцитів та хімічно осадженої крейди. Оцінка здійснювалась з використанням сучасних методів фізико-хімічного аналізу, які базуються на різних фізичних принципах. Так, зокрема дисперсійний аналіз, що оснований на принципах контролю процесів седиментації карбонатів за допомогою лазера, дозволив диференціювати кількісний вміст різних фракцій.

Стосовно дисперсності досліджених карбонатів слід відмітити досить суттєву її неоднозначність. Стосується це як імпортованих так і вітчизняних матеріалів. Так, у випадку кальцитів фірми Otuysarb, 90 мас. % відповідає фракції із розміром часток в межах 3-16 мкм. Наповнювачі марок AnaCarb при тому ж кількісному вмісті мають значно вужчий розподіл розміру частинок (2-7 мкм). Максимальний розмір кальцитів (при вмісті до 10 мас. %) у першому випадку складає 23 - 57, а в другому 28 - 35 мкм (рис. 3.5).

Порівняльний аналіз даних седиментаційного аналізу вітчизняних та імпортованих карбонатів дозволяє констатувати більший вміст тонкодисперсних фракцій з одного боку (до 96,3 мас. %) та менші їх максимальні розміри (переважно до 10 мас. % < 25,7 мкм) в першому випадку. Найменший розмір часток зафіксовано для волчяровської осадової крейди.

Вміст фракції до 5 мкм складає, в залежності від марки продукту, 61,5 - 72,4 мас. %. При цьому до 90 мас. % частинок мають розмір менше 3 мкм, а 10 мас.% - менше 25,7 мкм.

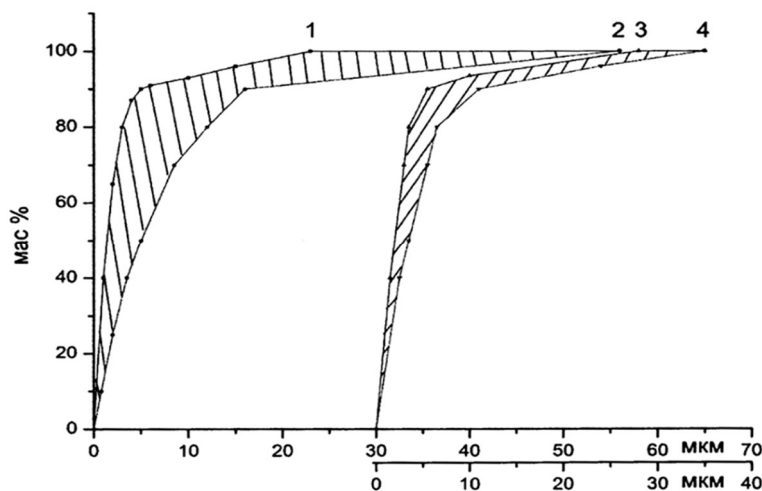


Рис. 3.5 Інтегральні криві розподілу кальцитів фірми Omyacarb марок 1т – КА; 2т – КА; 3 – КА; 5 - КР (I, 2) та AnaCarb марок СТ-1, СТ-3 (3,4)

Крейда виробництва Сумиагропромбуд містить частинки розмірами до 5 мкм 1,8 - 17,8 мас. %, 5-10 мкм в кількості 17,0 - 89,3 мас. % та більше 25 мкм 0,1 - 7,2 мас. %. Максимальний їх розмір у відмічених діапазонах складає менше 4,7 мкм (80 мас. %), 7,0 і 36,4 мкм (10 мас. %).

Далі в ряду досліджених крейд розміщуються за кількісним вмістом фракції до 10 мкм матеріали Новгород-Сіверського заводу будівельних матеріалів, СІС "Сода" та Слов'янського крейдо-вапняного заводу. Цей показник відповідно складає 96,3, 93,8 та 89,8 мас. %. Максимальний розмір частинок відмічених карбонатів в кількості до 10 мас. % знаходиться в межах 25,7 - 56,9 мкм.

Слід відмітити значний вміст (на рівні 83,4 мас. %) фракції розміром 10-15 мкм для продукції АПП "Надра" (табл. 3.8).

Крім того наявність такої диференціації в розмірах вітчизняних дисперсних карбонатів дозволяє реалізувати їх потенційні можливості при формуванні структури оздоблювальних матеріалів зі щільною структурою.

Загальний аналіз мікроструктури при збільшенні в 1500–5000 разів дозволяє зробити висновок, що частинки осадової крейди мають кубічну форму або форму паралелепіпеда зі співвідношенням довжини до ширини від 1:1 до 1:2 ÷ 5. Досліджувані матеріали мають частинки із заокругленими краями, що є характерним для наповнювачів на основі природної осадової крейди.

Неагрегованим частинкам властива форма близька до кубічної з розміром від 0,3 до 1 мкм. Найбільш агрегованими є Новгород-Сіверська крейда, Сумиагропромбуд марок ММС-1 та гідрофобна. Максимальна однорідність за розміром і формою частинок характерна для Слов'янської крейди та Волчяровського крейдяного кар'єру марки КН- 5.

Таблиця 3.8

Гранулометричний склад крейди вітчизняних родовищ

Виробник, марка	Вміст фракцій розміром (мкм), мас % від загальної кількості					
	більше 25	20-25	15-20	10-15	5-10	0-5
1	2	3	4	5	6	7
АПП "Надра", гідрофобна	0,4	9,1	0,9	83,4	1,1	5,1
Волчяровський крейдяний кар'єр, (ММС-1, ММС-2, КН-5)	<u>0–1,5*</u> 10%<25,7	0,9- 0,8	0,7- 10,7	0,7- 0,8	19,4-32,4	<u>61,5-72,4*</u> 90% < 4,6
Новгород- Сіверський завод будівель-них матеріалів, (ММС-1)	<u>0,0 *</u> 10%<25,7	0,7	2,1	0,9	87,7	<u>8,6 *</u> 90%<4,6
СІС "Сода", (КНН)	<u>0,0 *</u> 10%<25,7	0,8	2,7	2,8	<u>88,1 *</u> 90% < 7,3	5,7

1	2	3	4	5	6	7
Слов'янський крейдовапняний завод, (ММС-1)	<u>1,0 *</u> 10% < 56,9	1,6	3,4	<u>4,2 *</u> 10% < 10,39	<u>86,2 *</u> 80% < 5,7	3,6
Сумиагро- промбуд, (МТД, ММС-1, ММС-2, гідрофобна)	<u>0,1–7,2*</u> 10% < 36,4	0,7- 2,4	0,8- 13,9	1,1- 45,8	<u>17,0-</u> <u>89,3*</u> 10% < 7,0	<u>1,8-17,8*</u> 80% < 4,7

Примітка. * – в чисельнику вміст відповідної фракції, а в знаменнику кількості частинок менше максимального розміру (мкм) в мас. %.

Особлива, відмінна від інших, форма частинок спостерігається для кальцитів фірми Normcal та хімічно осадженої крейди (рис. 3.6, 3.7).

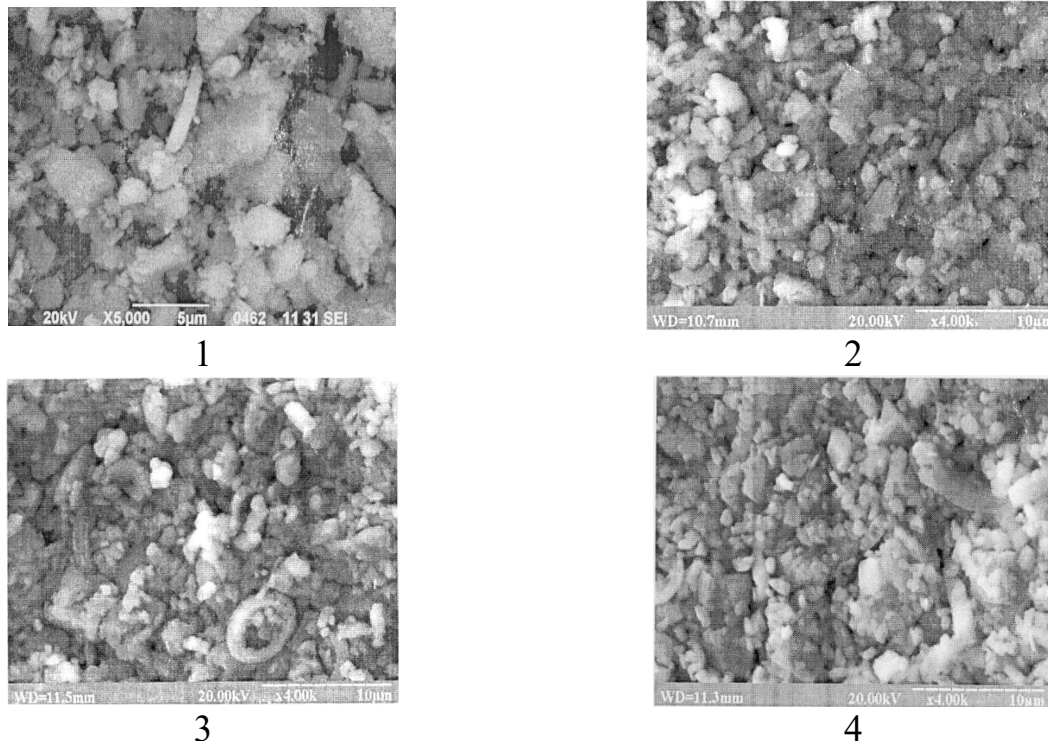
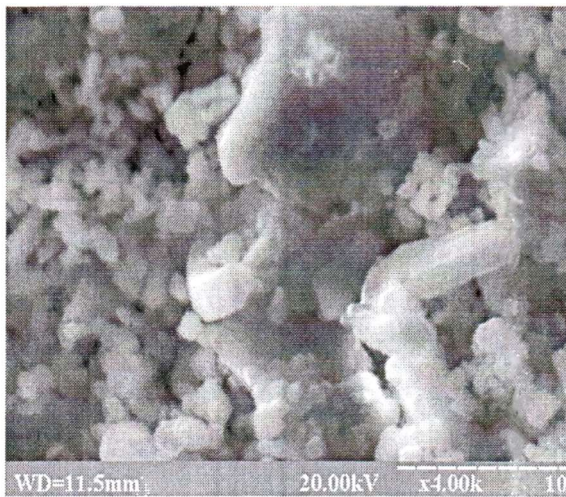


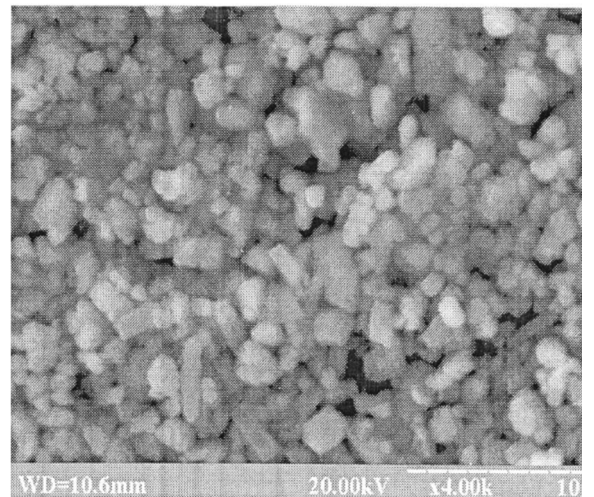
Рис. 3.6 Мікроструктура частинок карбонату кальцію:

1 – Normcal 20; 2 – новгород-сіверська ММС-2;

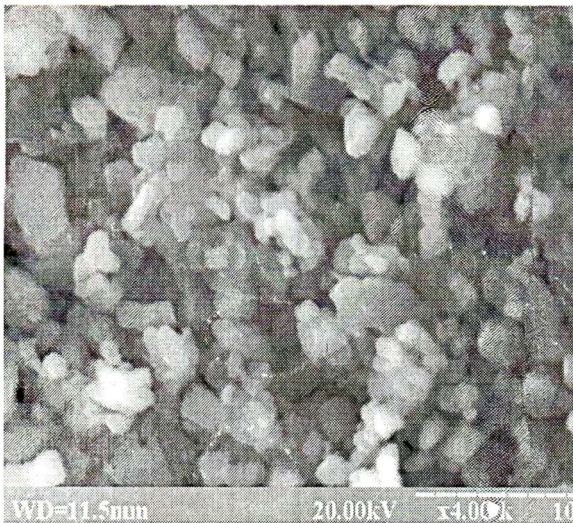
3 – гідрофобна Сумиагропромбуд; 4 – ММС-1 Сумиагропромбуд



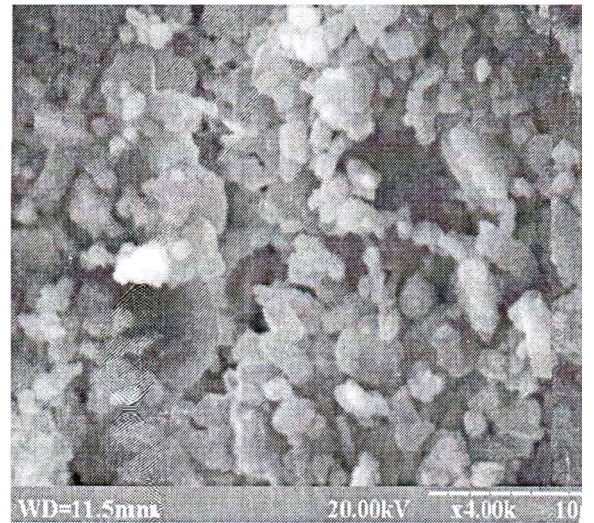
1



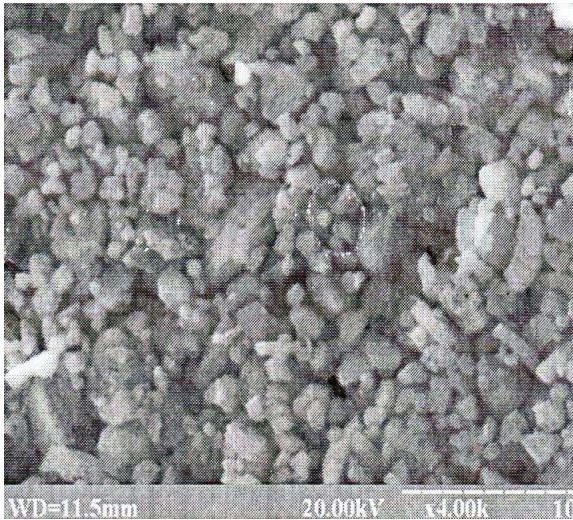
2



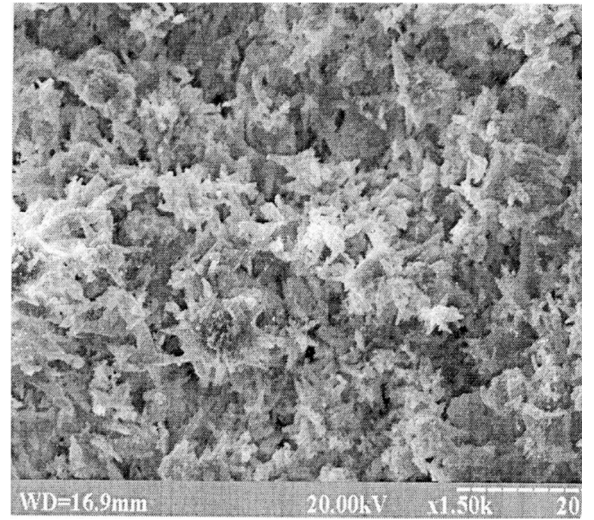
3



4



5



6

Рис. 3.7 Мікроструктура частинок крейди вітчизняних виробників:

1 – гідрофобна АПП "Надра"; 2 – волчяровська КН-5;

3 – волчяровська ММС-1; 4 – наповнювач для норпластів СІС "Сода";

5 – слов'янська ММС-2; 6 – хімічно осаджена ТОВ "Реактив"

Дисперсність досліджуваних карбонатів кальцію тісно пов'язана з їх питомою поверхнею. Оцінка останньої з використанням незалежних методів, враховуючих геометрію і розміри часток, кількість адсорбованої води для формування мономолекулярного шару та ступінь змочування показали наявність суттєвих відмінностей (табл. 3.9).

Таблиця 3.9

Питома поверхня дисперсних карбонатів (м²/г)

Виробник, марка	За по- вітро- про- пускан- ням	По БЕТ (пара води, відносна вологість 15%)	Коефі- цієнт розви- неності поверх- ні	По змочуваності при натіканні	
				вода	ксилол
1	2	3	4	5	6
Суміагропромбуд МТД	0,14	1,45	10,36	4,5/1,4*	5,2/1,3*
ММС-1	0,21	2,40	11,42	7,3/3,4	8,6/3,5
ММС-2	0,23	2,62	11,39	7,4/2,2	8,8/2,3
гідрофобний	0,70	1,72	2,46	3,4/2,1	7,6/2,3
Новгород-Сіверський завод будматеріалів ММС-1	0,70	3,30	4,71	8,7/2,5	9,4/2,8
АПП "Надра" АСФ-5Н	0,20	2,13	10,65	3,2/2,1	8,2/3,3
Слов'янський крейдяно- вапняковий завод ММС-2	0,59	1,92	3,25	7,8/3,9	8,2/3,2
Волчєяровський крейдяний кар'єр ММС-1	0,58	2,15	3,71	7,6/2,5	8,4/2,4
ММС-2	0,87	3,30	3,79	8,8/2,9	9,5/2,8
ММ	0,45	1,95	4,33	6,8/2,4	7,3/2,4

1	2	3	4	5	6
КН-5	0,90	3,40	3,78	8,9/2,8	9,7/2,5
СІС "Сода" наповнювач для норпластів	0,63	1,87	2,97	7,1/2,2	7,9/2,2
ТОВ "Реактив" ХОК	0,90	3,61	4,01	8,9/2,7	9,7/2,3
Normcal 20	0,19	1,40	7,39	5,1/1,8	6,3/2,9

Примітка. * – в знаменнику наведена ефективна питома поверхня (до 15%).
Такий рівень даних практично відповідає умовам формування мономолекулярного шару води на поверхні карбонатів кальцію без заповнення об'єму пор між частинками.

За ступенем опору прониканню повітря питома поверхня досліджуваних матеріалів складає від 0,14 (МТД) до 0,90 м²/г (КН-5, ХОК). По БЕТ її рівень досягає 1,45–3,30 м²/г і нівелюється різниця між крейдами Сумиагропромбуд та інших виробників. Normcal 20 за рівнем питомої поверхні, визначеною цими методами, поступається практично всім вітчизняним крейдам.

Найбільш розвинена ефективна поверхня зафіксована при використанні методу змочуваності при натіканні. Вона складає 3,2–8,9 м²/г по воді і 5,2–9,7 м²/г по ксилолу. Її мінімуми відмічені для крейди МТД, а максимуми – КН-5, що співпадає з даними за повітропропусканням і знаходиться на рівні ХОК. Розбіжність при цьому не перевищує 50 %, тоді як для останніх вона досягає 450–700 відсотків. Існує також певна кореляція між рівнем ефективної питомої поверхні по воді (до рівня 7,4 м²/г деяких родовищ) та значеннями умовного тангенсу кута діелектричних втрат, що використовується для оцінки енергетичного стану крейди практично за кількістю адсорбованої води в стані пари.

Наявність значних відмінностей при оцінці питомої поверхні із застосуванням різних методів пояснюється неоднаковим ступенем її доступності в процесі вимірювання. Найбільша частка поверхні доступна для контакту з повітрям в

процесі його фільтрації під тиском через товщу порошку. Вирішальний вплив при цьому здійснює геометрія форми часток та їх дисперсність.

Значно вищі показники (до 350 %) фіксуються при застосуванні методу БЕТ з відносно низьким тиском пари води (відносна вологість).

Співвідношення отриманих цими методами даних за коефіцієнтом розвиненості поверхні свідчить про мінімальні відмінності (до 300 %) для наповнювачів для норпластів (СІС "Сода") та гідрофобної крейди (246 %) Суміагропромбуд.

В той же час для даних видів крейди цього виробника коефіцієнт розвиненості поверхні досягає 10,36–11,39. Всі інші матеріали характеризуються значенням на рівні 2,46–4,71. Виключення спостерігається для Normcal 20 і АСF-5Н.

Високий рівень значень питомої поверхні оціненої методом змочуваності при натіканні полярними і неполярними рідинами може бути зумовлений як впливом відмічених раніше факторів, так і ступенем заповнення власної та міжзернової пористості досліджуваних матеріалів.

Підтвердженням такому поясненню можуть слугувати дані по питомій поверхні, яка відображає тільки ту її частину, що приймає безпосередню участь в процесах змочування. Кількісно вона може бути представлена як добуток від змочуваності при натіканні відповідною рідиною на питому поверхню, оціненою цим же методом [124].

Аналіз отриманих даних дозволяє констатувати її зменшення в 1,5–3,5 рази у випадку води і більше, ніж до 4 разів для ксилолу у порівнянні зі змоченням питомої поверхні, отриманої методом оцінки змочування при натіканні. Одночасно необхідно відмітити два моменти. Це суттєве підвищення кількісних параметрів при змочуванні водою і ксилолом, особливо для гідрофобізованих крейд. А по-друге, наближення цих показників до рівня визначення питомої поверхні із застосуванням методу БЕТ. Отримані дані дозволяють стверджувати про можливість достовірної оцінки питомої поверхні із застосуванням методу змочування при натіканні з врахуванням власної та міжзернової пористості. Тобто даний експрес-метод дозволяє отримати достовірні результати відносно фактичної

питомої поверхні дисперсних карбонатів кальцію, що можуть прийняти участь в реальних процесах взаємодії на етапі змочування та адсорбції полімерного зв'язуючого.

Таким чином, в результаті співставлення отриманих даних стосовно дисперсності вітчизняних осадових крейд в порівнянні з турецькими кальцитами є переконливі підстави констатувати перевагу перших в частині реалізації наявних більш дрібних фракцій та можливості застосування матеріалів з ширшим їх діапазоном. Підтвердженням такого висновку може бути і значний інтервал питомих поверхонь досліджуваних крейд в залежності від географічного положення місця їх видобування та особливостей технології переробки. Останні фактори певним чином можуть впливати і на мікроструктуру природної крейди.

3.3 Фізико-хімічні властивості поверхні дисперсних карбонатів кальцію

Наявність значних відмінностей в складі карбонатів кальцію, особливо в частині їх мінералогії та, як наслідок, рівня технологічних властивостей, що формуються в процесі переробки (дисперсність, питома поверхня, морфологія та інші) потребує обов'язкового врахування таких при оцінці фізико-хімічних властивостей поверхні карбонатних наповнювачів. Зумовлена така необхідність з одного боку потребою реальної оцінки рівня енергетичного стану, змочуваності рідинами протилежної полярності і адсорбційної здатності вказаних матеріалів в контексті взаємодії зі зв'язуючими різної хімічної природи. Прийнято вважати, що формування адгезійного контакту відбувається через стадії змочування і адсорбції. В деяких випадках вказані процеси можуть відбуватись в процесі диспергування інгредієнтів композиційних матеріалів [125].

З врахуванням відмічених особливостей і здійснювалась оцінка фізико-хімічних властивостей дисперсних карбонатів кальцію. Так, в частині змочування аналіз співвідношення вмісту органічної складової і адсорбованої води в складі досліджуваних карбонатів дозволяє констатувати вирішальний вплив останньої. Найгіршу змочуваність водою (0,50; крайовий кут - 35°) і ксилолом (0,48)

зафіксовано для слов'янської ММС-2, яка містить мінімальну кількість адсорбованої води ($J_0 / J = 0,17$ при $3422,8 \text{ см}^{-1}$) (табл. 3.10), а в її складі переважає кальцит.

Найкраща змочуваність при натіканні (0,24–0,30) спостерігається для хімічно осадженої крейди з максимальним вмістом адсорбованої H_2O ($J_0 / J = 0,34$ при $3423,2 \text{ см}^{-1}$). Серед природних видів це характерно для волчяровської КН-5 та ММС-2 Сумиагропромбуд (J_0 / J знаходиться на рівні 0,24–0,27 при частотах відповідно $3427,7$ та $3433,2 \text{ см}^{-1}$). Відносно мінералогічного складу слід відмітити, що в першому і другому випадках переважає арагоніт, а в останньому – доломітований кальцит.

Таблиця 3.10

Фізико-хімічні властивості поверхні дисперсних карбонатів

Виробник, марка	Крайовий кут змочування водою, град	Змочування при натіканні		Умовний тангенс кута діелектричних втрат	Вологопоглинання, мас. %
		вода	ксілол		
Сумиагропромбуд МТД	25	0,31	0,25	0,0264	1,06
ММС-1	24	0,46	0,41	0,0230	1,04
ММС-2	21	0,30	0,25	0,0225	0,99
гідрофобний	147	0,62	0,30	0,0143	0,49
Новгород-Сіверський завод будматеріалів ММС-1	30	0,33	0,30	0,0400	1,90
АПП "Надра" АСФ-5Н	144	0,67	0,40	0,0150	0,65
Слов'янський крейдяно-вапняковий завод ММС-2	35	0,50	0,48	0,0307	0,88
Волчяровський крейдяний кар'єр ММС-1	26	0,33	0,29	0,0177	1,56

1	2	3	4	5	6
ММС-2	26	0,33	0,29	0,0354	1,34
ММ	29	0,35	0,33	0,0142	1,36
КН-5	24	0,31	0,26	0,0215	1,37
СІС "Сода" наповнювач для норпластів	27	0,31	0,28	0,0466	0,83
ТОВ "Реактив" ХОК	31	0,30	0,24	0,0350	1,70
Normal 20	30	0,36	0,25	0,0180	0,90

Всі інші карбонати характеризуються рівнем змочуваності водою в діапазоні 0,30–0,46 (крайові кути 21–30°). Ксилол змочує природну крейду трохи краще (0,24–0,33).

Існує певна кореляція між змочуваністю поверхні дисперсних карбонатів в статичних та динамічних умовах. Виключення складають гідрофобізовані матеріали та ММС-1 Сумиагропромбуд. Підтверджується даний факт і у випадку використання як змочуючої рідини ксилолу. Пояснення такому явищу може бути наявність відмінностей у дисперсному складі, зокрема кількісного вмісту фракції 15–30 мкм (до 10 мас. %) практично при повній відсутності фракцій розміром до 5 мкм.

Дещо схожа картина спостерігається і для гідрофобізованих крейд. Все це фіксується на фоні відмінних процесів фільтрації для вказаної крейди, особливо у випадку ксилолу, коли коефіцієнт фільтрації досягає екстремальних значень серед всіх досліджених матеріалів ($2,25 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$) (табл. 3.11).

Гідрофобізація осадової крейди може значно підвищити крайовий кут їх змочування водою (до 144–147°), зменшити вологопоглинання (до 0,49–0,65 мас. %) та умовний тангенс кута діелектричних втрат (0,0143–0,0150). В той же час волчяровська ММ має цей показник на рівні 0,0142, а вологопоглинання наповнювачів для норпластів і слов'янського ММС-2 знаходиться на рівні 0,83–0,88 мас. %. Наявність такого рівня цих показників свідчить про значні потенційні

можливості природної осадової крейди в частині вибору матеріалів з необхідними фізико-хімічними властивостями поверхні.

Таблиця 3.11

Пористість і адсорбційна здатність дисперсних карбонатів кальцію

Виробник, марка	Пористість, об. %		Коефіцієнт фільтрації $\text{см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па} \cdot 10^6$		Адсорбція води, г/г	Олієємність г /100 г
	вода	кси-лол	вода	кси-лол		
Суміагропромбуд МТД	13	15	6,61	0,55	0,84	22
ММС-1	22	24	4,40	2,25	0,94	24
ММС-2	22	24	5,27	0,44	1,00	23
гідрофобний	19	23	0,25	1,10	0,25	18
Новгород-Сіверський завод будматеріалів ММС-1	25	26	0,34	1,24	1,00	22
АПП "Надра" АСФ-5Н	21	24	1,06	1,20	0,25	18
Слов'янський крейдяно-вапняковий завод ММС-2	25	26	0,34	1,24	1,00	21
Волчяровський крейдяний кар'єр ММС-1	22	23	0,88	1,10	0,70	23
ММС-2	25	26	0,79	1,08	0,80	25
ММ	18	20	1,16	1,67	0,78	24
КН-5	27	28	0,41	0,42	0,90	24
СІС "Сода" наповнювач для норпластів	20	22	0,65	0,56	0,67	23
ТОВ "Реактив" ХОК	47	45	0,40	0,32	1,65	57
Normcal 20	12	14	6,40	0,57	0,41	19

Стосовно перерахованих параметрів слід відмітити, що для імпортних кальцитів крайовий кут змочування складає 30° і знаходиться в межах його варіації для вітчизняних природних крейд. Умовний тангенс кута діелектричних втрат останніх змінюється від 0,0466 (наповнювач для норпластів СІС "Сода") до 0,0142 (ММ), а вологопоглинання від 1,90 (новгород-сіверський ММС-1) до 0,83 мас. % (СІС "Сода").

Наявність деяких розбіжностей при оцінці взаємодії дисперсних карбонатів з водою в різному агрегатному стані (рідина – за показниками крайового кута змочування і змочуваності при натіканні; пара – вологопоглинання, умовний тангенс кута діелектричних втрат) зумовлено, окрім відмінностей в мінералогічному складі, і різним ступенем розвитку питомої поверхні.

Окрім згаданих факторів, фізико-хімічні властивості поверхні дисперсних карбонатів кальцію в певній мірі визначаються і параметрами їх порової структури. Її кількісна оцінка з використанням води і ксилолу в статичних і динамічних (коефіцієнт фільтрації) засвідчила наявність значної диференціації. Так, мінімальний об'єм пор для досліджуваних природних матеріалів складає 13–15 % в залежності від виду рідини (МТД), а максимальний 27–28 % (КН-5). Хімічно осаждена крейда має цей показник на рівні 45–47 %. Об'єм порової структури для всіх марок крейди, за виключенням МТД, гідрофобної і ММ не перевищує 20–25 % для води та 22–36 % при застосуванні ксилолу. Для порівняння слід відмітити, що пористість Normcal 20 знаходиться на нижній межі значень вітчизняних крейд (табл. 3.11).

Відносно коефіцієнту фільтрації, який тісно пов'язаний з міжзерною пористістю, фіксуються максимальні значення по воді для МТД і та ксилолу ММС-1 (Сумиагропромбуд) (відповідно 6,61 і $2,25 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$). Мінімальні його значення за цими рідинами складають 0,34 (вода, слов'янська ММС-2) та $0,42 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$ (ксилон, волчяровська КН-5). Крейда ТОВ "Реактив" характеризується значеннями коефіцієнту на рівні $0,40 - 0,32 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$, тобто з мінімальною різницею між полярною і неполярною рідинами. Поясненням таких особливостей фільтрації для ХОК може бути особлива

мікроструктура останньої і те, що зверталась увага при її дослідженні методом електронної мікроскопії (рис. 3.7). Ефект гідрофобізації крейди найбільш відчутно проявляється відносно фільтрації води тільки у випадку виробника Сумиагропромбуд.

Поєднання розвиненої порової структури та високої ефективної питомої поверхні у випадку ХОК дозволяє забезпечити як максимальні адсорбцію води (до 1,65 г/г) так і олієємність (до 57 г/100 г). Природні осадові крейди характеризуються цими показниками в діапазоні 0,67–1,00 г/г та 21–25 г/100 г відповідно. Їх гідрофобізація дозволяє суттєво зменшити тільки адсорбцію води (до рівня 0,25 г/г). Олієємність Normcal 20 знаходиться на рівні модифікованих вітчизняних крейд і поступається звичайним до 6 г/100 г.

Таким чином, наведені дані стосовно складу, структури і фізико-хімічних властивостей дозволяють прогнозувати і формулювати підходи до вибору конкретного виду осадової крейди. Останні мають враховувати всі особливості вітчизняних карбонатів при реалізації їх в складі композиційних матеріалів різного функціонального споживання в залежності від вимог до технологічних та експлуатаційних властивостей останніх.

Особливої уваги потребує забезпечення ефективного поєднання крейди з полімерними зв'язуючими різного хімічного складу, зокрема кремнійорганічних, які не містять в своєму складі функціональних груп з високою хімічною активністю. Важливість успішної реалізації даного процесу ускладнюється особливостями фізико-хімічних властивостей поверхні природної осадової крейди. Це, зокрема, присутність адсорбованої води, досить висока гідрофільність, відносно низька олієємність та незначна реакційна здатність. Тому технологічні процеси переробки мають забезпечити необхідний рівень реалізації потенційних можливостей карбонатів кальцію, особливо в частині адсорбції та змочування полімерними силосанами.

Одним із ефективних шляхів вирішення перерахованих проблем може бути цілеспрямоване модифікування поверхні природної осадової крейди різними поверхнево-активними речовинами. Вимоги до останніх полягають в широких

можливостях регулювання ліофільно-ліофобних властивостей поверхні карбонатів кальцію в різних модифікаціях, її енергетичного стану та реакційної здатності. Крім того, вказані модифікатори мають бути сумісними з полімерними зв'язуючими речовинами [126, 127].

Враховуючи всі ці особливості в частині фізико-хімічних властивостей осадової крейди та вимог для успішної реалізації технології переробки в складі композиційних матеріалів, наступна основна задача зводиться до вибору ефективної схеми останньої. Головні вимоги при цьому базуються на забезпеченні необхідного і достатнього рівня технологічних параметрів та, як наслідок, експлуатаційних властивостей лакофарбових покриттів із застосуванням карбонатних наповнювачів.

3.4 Висновки до розділу 3

1. З використанням незалежних методів проведено хімічний аналіз осадової крейди різних регіонів України. Рентгенофлуоресцентний аналіз показав, що вміст кальцію становить 96.8–98.3, кремнію 1.6–2.1, заліза 0.2–0.6, стронцію 0.1–0.6 мас. %. В кальцитах турецького виробництва вміст кальцію на 0.4–2.5 мас. % менший. Відмічено високу однорідність хімічного складу осадової крейди різних регіонів (північно-східного, донецького, західного). Вміст оксиду кальцію коливається в межах 53.4–55.0, а втрати маси при нагріванні 43.20–44.36 мас. %.

2. Методом кількісної ІЧ-спектроскопії проведена порівняльна оцінка вмісту в складі осадової крейди адсорбованої води (відношення інтенсивностей J_0 / J смуг поглинання в діапазоні 3422–3440 cm^{-1} складає 0.08–0.34) та органічної складової (J_0 / J смуг поглинання 2873–2983 cm^{-1} 0.06–0.37).

3. Встановлено, що в складі природної осадової крейди присутні такі модифікації карбонату кальцію як кальцит, доломітований кальцит і арагоніт. Турецький матеріал містить ці ж різновиди, за виключенням арагоніту. Представлена порівняльна оцінка концентрації вказаних модифікацій за даними напівширини характеристичних смуг поглинання та відношення їх інтенсивностей

(до 47.6 см^{-1} і 17.12 для смуг при $712, 875, 2513 \text{ см}^{-1}$ відповідно та до 1047 см^{-1} і 47.33 для смуг при $1417\text{--}1456 \text{ см}^{-1}$).

4. Порівняльний аналіз дисперсного складу констатує більший вміст тонкодисперсних фракцій (до 96.3 мас. \%) та менші їх максимальні розміри (переважно до $10 \text{ мас. \%} < 25.7 \text{ мкм}$) для вітчизняних осадових крейд. Найбільший розмір часток зафіксовано для волчяровської крейди. Наведено загальний аналіз мікроструктури досліджених матеріалів при збільшенні в $1500\text{--}5000$ разів. Їх питома ефективна поверхня складає $0.14\text{--}9.7 \text{ м}^2/\text{г}$ в залежності від родовища, марки продукту та застосованого методу визначення, і найбільш розвинена вже незалежно від останнього для крейд КН=5 та хімічно осадженої.

5. Показано на прикладі змочуваності рідинами різної полярності, як критеріїв ліофільно-ліофобного балансу поверхні карбонатів кальцію, що вирішальна роль належить мінералогічному складу останніх та вмісту адсорбованої води. Осадові крейди змочуються при натіканні водою на рівні $0.30\text{--}0.46$ (крайовий кут $21\text{--}30^\circ$), а ксилолом $0.24\text{--}0.33$. Найкраща змочуваність водою характерна для ХОК, КН-5 та ММС-2 (Сумиагропромбуд). Сприяє цим процесам наявність в їх складовій арагоніту і доломітосованого кальциту. Гідрофобізація осадових крейд зменшує змочування водою ($\Theta = 144\text{--}347^\circ$), вологопоглинання (до 0.49 мас. \%) та енергетичний стан поверхні ($\text{tg } \delta = 0.0143\text{--}0.0150$).

6. Оцінено вплив порової структури карбонатів кальцію (загальний об'єм та міжзернова по воді і ксилолу) на фізико-хімічні властивості їх поверхні. Збільшення об'єму та зменшення коефіцієнту фільтрації сприяє погіршенню змочуваності рідинами різної полярності (типовий приклад – ХОК), але підвищує адсорбційну здатність до води (1.65 г/г) та олієємність (до 57 г/100 г). Природні осадові крейди характеризуються цими показниками в діапазоні $0.57\text{--}1.00 \text{ г/г}$ та $21\text{--}25 \text{ г/100 г}$ відповідно. Їх гідрофобізація дозволяє суттєво зменшити адсорбцію води (до рівня 0.25 г/г).

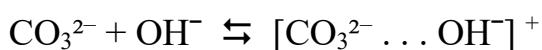
РОЗДІЛ 4

ПРОЦЕСИ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ МОДИФІКОВАНИЙ КАРБОНАТ КАЛЬЦІЮ – ПОЛІМЕТИЛФЕНІЛСИЛОКСАНИ

Наявність значних відмінностей в мінералогічному складі та фізико-хімічних властивостей природної крейди зумовлюють необхідність вибору ефективних методів їх поєднання з полімерними зв'язувальними речовинами, зокрема, поліорганосилоксанами. Особливої уваги при цьому заслуговує наявність значної гідрофільності поверхні карбонатів. Присутність різних форм води, як відомо, не сприяє утворенню міцних хімічних зв'язків наповнювачів і полімерних зв'язуючих [128].

Тому з метою зменшення впливу води, яка присутня на поверхні осадової крейди, та керованої зміни її фізико-хімічних властивостей обрано метод механо-хімічної активації карбонатних наповнювачів при присутності кремнійорганічних модифікаторів з різними функціональними групами біля атому кремнію.

Вибір такого типу модифікаторів дозволяє суттєво підвищити ліофільність поверхні карбонатів кальцію. Остання у випадку тонкодисперсної крейди може містити іони HCO_3^- , CO_3^{2-} , Ca^{2+} , CaHCO_3^+ , гідроксильні групи і молекули H_2O в результаті гідролізу поверхневих сполук. Завдяки своїй розвиненій поверхні крейда активно адсорбує пару води на цих центрах. Зв'язування та дисоціація якої може відбуватися за наступними схемами [129]:



Відповідно теорії молекулярної адсорбції Ленгмюра фіксація неполярного полімера відбувається не на всій поверхні адсорбента, а тільки на його активних центрах [130]. Тобто інтенсифікувати процеси взаємодії в системі карбонатний наповнювач–поліорганосилоксан можливо за рахунок синтезу додаткових органофільних груп на активних центрах, що присутні на поверхні природної осадової крейди. В промисловості для реалізації задач подібного типу

використовують широкий спектр поверхнево-активних речовин, зокрема кремнійорганічних, які містять біля атому кремнію лужні метали або водень [131].

Реалізація поставлених задач здійснювалась з використанням метилсиліконатів натрію і калію та поліметилгідридсилоксанів. Такий вибір модифікаторів зумовлений можливістю застосування як водорозчинних (ГКЖ-11 і ГКЖ-11к), так і водоемульсійних препаратів (рідина 134-41м) з мінімальним розміром вуглеводневого радикала та різноманітними функціональними групами біля атому кремнію. Так, зокрема передбачається, що використання препаратів з групами ONa, OK або з активним воднем дозволить забезпечити різний рівень взаємодії з водою, яка присутня в складі карбонатів. Не виключення при цьому і заміна іонів Na і K на кальцій в структурі останніх.

4.1 Вплив модифікування осадової крейди кремнійорганічними сполуками на властивості її поверхні

Характерною особливістю процесу механо-хімічного модифікування мінеральних наповнювачів різної хімічної природи являється поєднання як мінімум трьох відмінних за своєю природою процесів. Це безпосередньо диспергування, що супроводжується зміною розміру часток питомої поверхні. Оскільки останній відбувається в присутності модифікаторів, та одночасно може протікати їх адсорбція на активних в хімічному відношенні центрах. Кінцевим результатом є зміна ліофільно-ліофобного балансу та енергетичного стану поверхні мінеральних наповнювачів [132].

Ефективність застосування кремнійорганічних сполук при механо-хімічному модифікуванні поверхні карбонатних наповнювачів досліджувалась з використанням крейд марок МТД (Сумиагропромбуд) та ММС-2 (Слов'янський крейдо-вапняний завод). Такий вибір матеріалів зумовлений значною відмінністю в складі та властивостях їх поверхні. Так, змочуваність при натіканні по воді в першому випадку складає відповідно 0,31 і 0,50, а по ксилолу 0,25 і 0,48. Умовний tg кута діелектричних втрат має значення 0,0264 і 0,0307. Питома ефективна

поверхня знаходиться в межах $4,5 - 5,2 \text{ м}^2/\text{г}$ (вода, ксилол) для МТД і $7,8 - 8,2$ для ММС-2.

Різниця і кількість води в складі крейд. Відношення інтенсивностей смуг поглинання в діапазоні відповідно $3423,2 \text{ см}^{-1}$ (МТД) J_0/J складає $0,21$ і $0,17$ ($3422,8 \text{ см}^{-1}$, ММС-2). Тоді як вміст органічної складової знаходиться на одному рівні. Мінералогічний склад містить практично всі модифікації карбонату кальцію, а саме кальцит, доломітизований кальцит і арагоніт.

Дослідження властивостей осадових крейд, механоактивованих в кульових млинах протягом чотирьох годин, підтвердив можливість суттєвої зміни ліофільно-ліофобного балансу і енергетичного стану їх поверхні.

Встановлено, що стосовно МТД змочування при натіканні водою найбільш помітно зменшується в діапазоні концентрацій модифікаторів до $0,2 \text{ мас. \%}$ незалежно від їх виду. В той же час вже при цих незначних концентраціях силосанів відзначається поява диференціації в ефективності їх дії. Подальше збільшення концентрації модифікаторів (до $0,8 \text{ мас. \%}$) несуттєво впливає на зміну змочуваності поверхні крейди. Значення V_n зменшуються на $0,03 - 0,05$ в залежності від виду кремнійорганічної сполуки (рис. 4.1 а).

Порівняльна оцінка ефективності застосування досліджуваних модифікаторів дозволяє їх класифікувати в наступній послідовності: поліметилгідридсилоксан > метилсиліконат натрію > метилсиліконат калію. Максимальний ефект ліофілізації поверхні карбонатів кальцію на прикладі крейди МТД досягається при концентраціях модифікаторів $0,4 - 0,5 \text{ мас. \%}$. Змочуваність водою при натіканні, яка при цьому досягається, складає від $0,06$ (поліметилгідридсилоксан) до $0,14$ (метилсиліконат калію).

Збільшення питомої ефективної поверхні по воді в процесі диспергування крейди МТД не перевищує $0,20 - 0,25 \text{ м}^2/\text{г}$ в залежності від виду модифікатора. Максимальний ефект при цьому досягається при використанні поліметилгідридсилоксану. Найбільші значення питомої ефективної поверхні по воді в досліджуваному інтервалі концентрації модифікаторів складають $4,70 - 4,75 \text{ м}^2/\text{г}$.

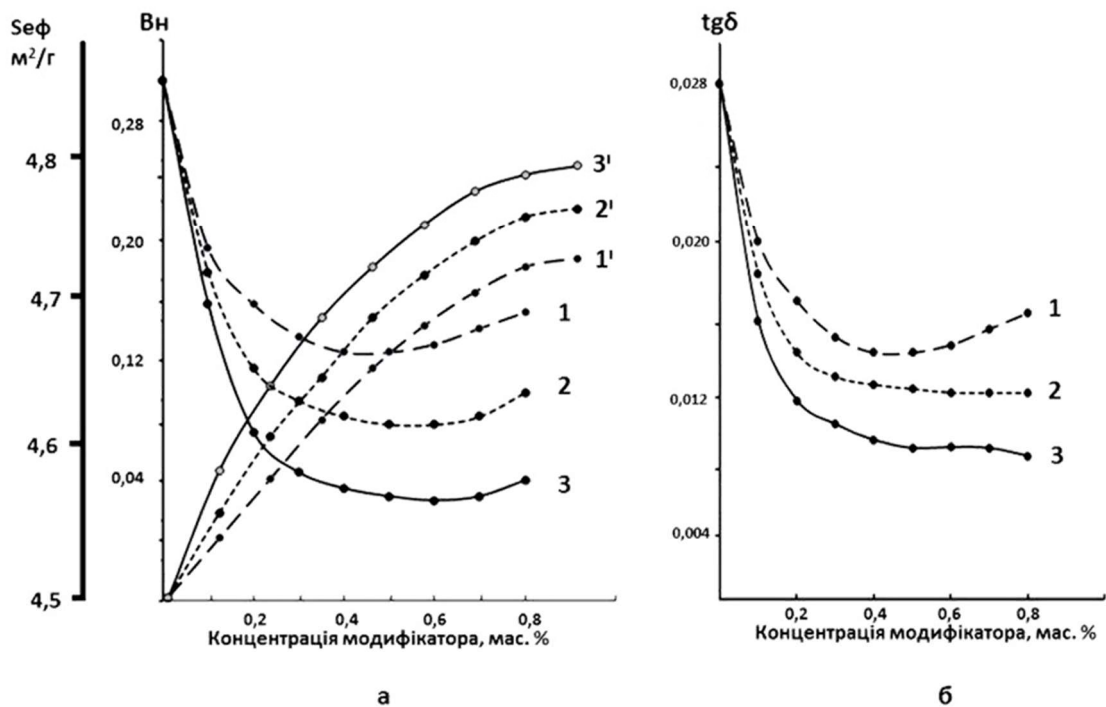


Рис. 4.1 Кінетика зміни змочуваності (криві 1–3) і ефективної питомої поверхні (криві 1'–3') по воді (а) та умовного тангенса кута діелектричних втрат (б) крейди МТД при диспергуванні в присутності модифікаторів:

- 1 – метисиліконат калію; 2 – метисиліконат натрію;
3 – поліметилгідридсилоксан.

Зменшення змочуваності по воді крейди МТД та збільшення її питомої ефективної поверхні при диспергуванні в присутності кремнійорганічних модифікаторів супроводжується відчутним зниженням енергетичного рівня її поверхні. Аналіз залежності $\text{tg } \delta = f$ (концентрація модифікатора C), які на відміну від попередніх дозволяють оцінити ступінь взаємодії карбонатів кальцію з парою води. Це в свою чергу забезпечує більший доступ поверхні останніх до взаємодії з молекулами H_2O і більш об'єктивно оцінити ефективність модифікування поверхні.

Загальний характер зміни вказаної закономірності аналогічний для змочуваності при натіканні по воді. При цьому слід відмітити, що при наявності загальних спільностей відносно ступеню впливу досліджуваних модифікаторів і характеру зміни залежності від їх концентрацій, ефективність дії кожного з них

менш диференційовані. Значення $\text{tg } \delta$ при рівній концентрації модифікаторів 0,8 мас. % знаходяться в діапазоні 0,008 – 0,014 в порівнянні з 0,028 у вихідного матеріалу (рис. 4.1 б).

Все це дозволяє констатувати, що модифікована крейда МТД в залежності від кремнійорганічних сполук здатна до різного ступеня взаємодії з водою в рідко-крапельному стані та у вигляді пари. Поясненням цьому факту може бути присутність відносно значної кількості сполук водню у вигляді ОН-груп та адсорбованої води на поверхні осадової крейди.

Механоактивація крейди ММС-2 в присутності кремнійорганічних модифікаторів теж характеризується наявністю відмічених вище закономірностей. Різниця полягає в рівні кількісних параметрів. Так, у випадку змочуваності по воді відмічено зниження від 0,5 до 0,18 – 0,38 при концентраціях відповідно метилсиліконату калію та поліметилгідридсилоксану в районі 0,2 мас. % (рис. 4.2 а).

Подальше збільшення концентрації силоксанів (до 0,8 мас. %) супроводжується незначним збільшенням гідрофобності поверхні крейди до рівня значень V_n 0,10 – 0,25. При цьому слід відмітити відносно стрімке зростання водовідштовхуючих властивостей у випадку використання метилсиліконату калію.

Процес диспергування, як і у попередньому випадку, супроводжується незначним збільшенням питомої ефективної поверхні осадової крейди (на 0,1 – 0,3 $\text{m}^2/\text{г}$ в залежності від виду модифікатора). За ступенем впливу досліджуваних сполук на рівень зміни відмічених параметрів (змочуваність при натіканні та питома ефективна поверхня по воді) вони розміщуються в ряд по аналогії з крейдою МТД.

Наявність у вихідній крейді ММС-2 більшої у порівнянні з МТД питомої ефективної поверхні (на 3,3 $\text{m}^2/\text{г}$ по воді) пояснює більш високі значення V_n модифікованих матеріалів та менш інтенсивний розвиток поверхні в процесі диспергування. В цілому механо-хімічна активація осадової крейди відмічених марок дозволяє в залежності від виду модифікатора при концентраціях 0,4 – 0,5

мас. % зменшити змочуваність водою поверхні МТД до рівня 0,09 – 0,13 та при концентраціях 0,9 – 0,6 мас. % до 0,10 – 0,25 для ММС-2.

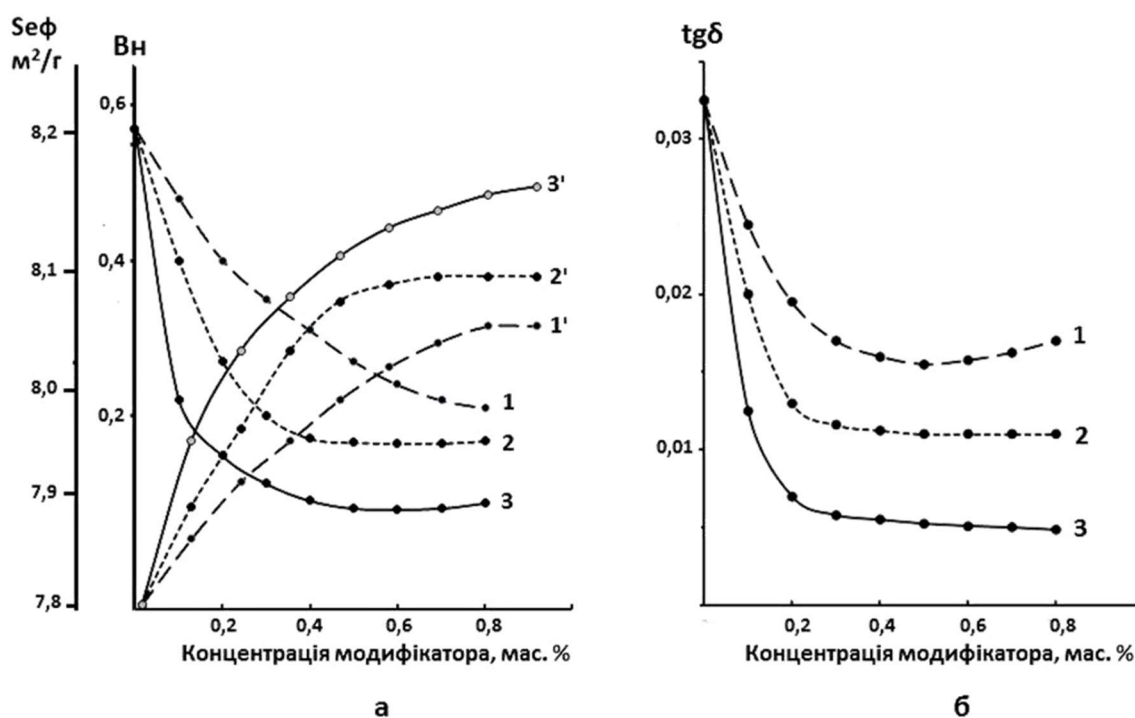


Рис. 4.2 Кінетика зміни змочуваності при натіканні (криві 1–3) і ефективної питомої поверхні (криві 1'–3') по воді (а) та умовного тангенса кута діелектричних втрат (б) крейди ММС-2 при диспергуванні в присутності модифікаторів: 1 – метисиліконат калію; 2 – метисиліконат натрію; 3 – поліметилгідридсилоксан.

Таким чином, шляхом вибору вихідної сировини, виду і концентрації модифікаторів можливо здійснювати регулювання ліофільно-ліофобного балансу поверхні осадової крейди в достатньо широкому інтервалі значень показника B_n .

Наявність більш розвиненої поверхні у випадку ММС-2 впливає і на ступінь зміни поверхневої енергії при механо-хімічному модифікуванні в присутності кремнійорганічних сполук. Встановлено, що на фоні аналогічних з крейдою МТД закономірностей для залежності $\text{tg}\delta = f(C \text{ модифікатора})$ спостерігається наявність кількісних відмінностей (рис. 4.2 б).

Проявляється більша диференціація впливу кремнійорганічних сполук (зокрема метилсиліконату калію і поліметилгідридсилоксану, коли різниця значень умовного tg кута діелектричних втрат досягає на плато стабільності до 30 %). Слід відмітити також і вищу межу значень цього параметра (на рівні 0,018), тоді як у випадку застосування поліметилгідридсилоксану мінімальні значення $\text{tg } \delta$ такі ж, як і для МТД. Проте досягається це при більших концентраціях останнього (до 0,7 мас.%).

Аналіз отриманих експериментальних даних відносно впливу силоксанів з метиловим радикалом і групами ОК, ONa і Н на механо-хімічну активацію осадових крейд МТД і ММС-2, які займають крайні позиції за фізико-хімічними властивостями в ряду досліджуваних карбонатів кальцію природного походження, дозволяє констатувати наступне:

– за ступенем зміни змочуваності поверхні осадових крейд водою, збільшення їх питомої ефективної поверхні та зниження енергії останніх досліджуваних модифікатори розміщуються в такій послідовності: поліметилгідридсилоксан > метилсиліконат натрію > метилсиліконат калію. Встановлено їх оптимальні концентрації;

– застосування відмічених модифікаторів в поєднанні з механо-хімічною активацією дозволяє зблизити ліофільно-ліофобні властивості поверхні різних видів осадової крейди. Відмінності в значеннях питомої поверхні при цьому зберігаються, що в свою чергу впливає на вибір оптимальної концентрації модифікаторів;

– використання незалежних методів фізико-хімічного аналізу, які базуються на різних фізичних принципах дозволило об'єктивно кількісно оцінити зміни поверхневої енергії осадової крейди в процесі модифікування кремнійорганічними сполуками різного складу.

4.2 Особливості складу і структури модифікованої осадової крейди

Механоактивація осадової крейди в присутності силосанів з різними функціональними групами біля атому кремнію разом з перетвореннями в поверхневому шарі супроводжується певними змінами як складу так структури і властивостей останньої.

Інфрачервоний аналіз модифікованої крейди МТД показав незначне зміщення основної смуги поглинання ($1429,3 \text{ см}^{-1}$ характерна для доломітизованого кальциту) (рис. 4.3). Максимальна величина зміщення в бік низьких частот (до $4-5 \text{ см}^{-1}$) фіксується при використанні поліметилгідридсилоксана, а мінімальна (до 1 см^{-1}) для метилсиліконату кальцію.

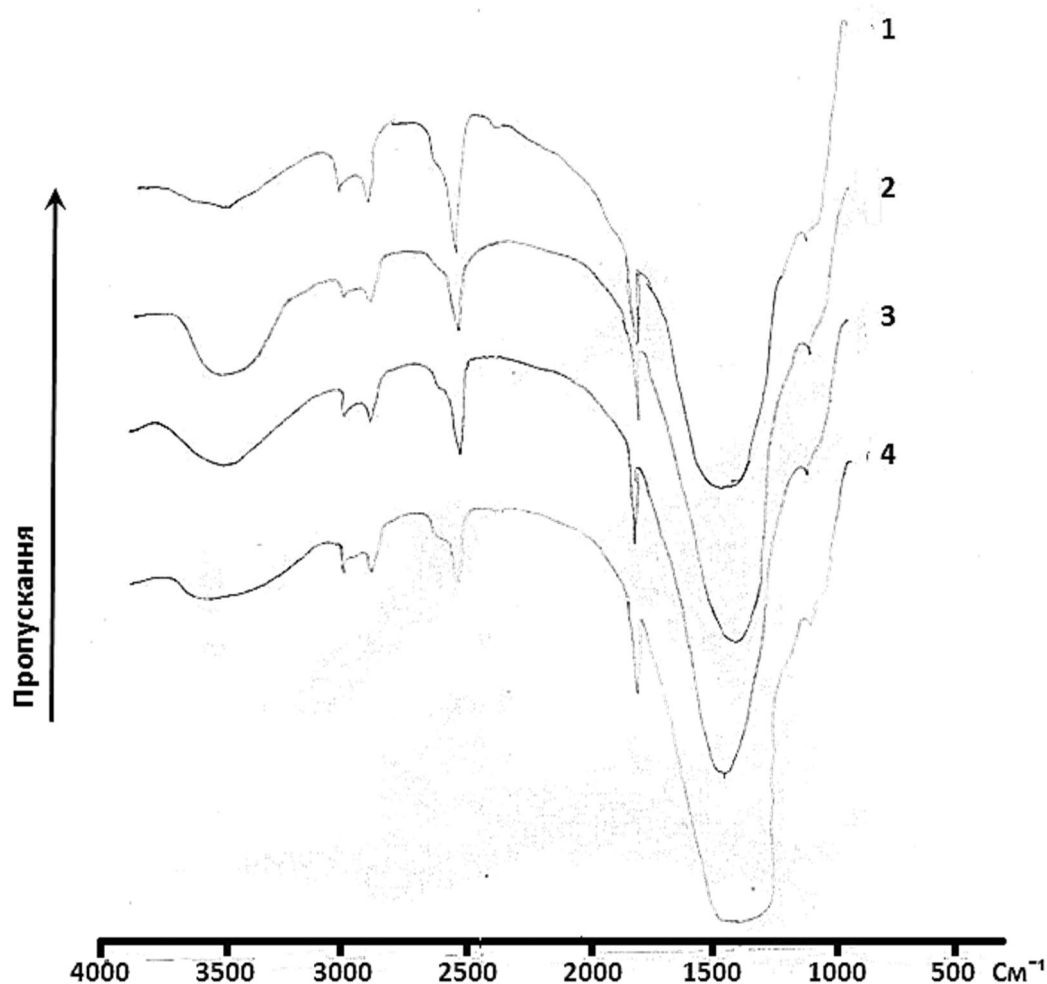


Рис. 4.3 ІЧ-спектри МТД: вихідна – 1;
модифікована метилсиліконатом натрію – 2; метилсиліконатом калію – 3;
поліметилгідридсилоксаном – 4

Відмічено зменшення інтенсивності (до 50 %) смуг поглинання при 1061 і 848 cm^{-1} , які характеризують присутність модифікації арагоніту в складі осадової крейди.

Особливо слід акцентувати, що в процесі механо-хімічної активації крейди в присутності силоксанів змінюється кількість адсорбованої води на поверхні. Мінімальне збільшення інтенсивності смуги поглинання при 3423 cm^{-1} (максимально до 10 %) спостерігається при використанні поліметилгідридсилоксану.

Значно більша кількість адсорбованої води зафіксовано при використанні метилсиліконатів лужних металів. Інтенсивність вказаної смуги зростає в процесі модифікації на 30-35 % у порівнянні з вихідним матеріалом.

Поясненням даному факту може слугувати гідроліз груп $\text{Si} - \text{Me}$ в складі силіконатів, утворення додаткової кількості гідроксильних груп типу

$\text{Si} - \text{OH}$ або $\text{Si} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$, які в свою чергу будуть взаємодіяти з молекулами води та фіксувати їх на поверхні крейди.

Слід також відмітити відносно зменшення інтенсивності смуг поглинання при 2512,6 та 1797,2 cm^{-1} , які підтверджують присутність в складі крейди марки МТД мінералу кальциту, в процесі модифікування шляхом помелу в кульових млинах за присутністю кремнійорганічних сполук.

Особливістю мінералогічного складу осадової крейди марки ММС-2 слов'янського крейдо-вапнякового заводу являється переважаюча присутність кальциту (інтенсивна смуга поглинання на ІЧ-спектрах при 1436,9 cm^{-1} з напівшириною $\Delta\nu_{1/2} = 578 \text{ cm}^{-1}$ та відношенням інтенсивностей $J_0/J = 35,2$). Крім того, фіксуються менш інтенсивні характеристичні для вказаного мінералу смуги поглинання при 1797,3 та 2512,3 cm^{-1} (рис. 4.4). Разом з кальцитом в складі ММС-2 присутні в незначних кількостях доломітизований кальцит і арагоніт.

Процес механоактивації в присутності силоксанів супроводжується переходом арагоніту в більш щільні модифікації карбонату кальцію. Свідченням

цьому являється зникнення його характеристичних смуг поглинання при 848,1 та 1061 cm^{-1} .

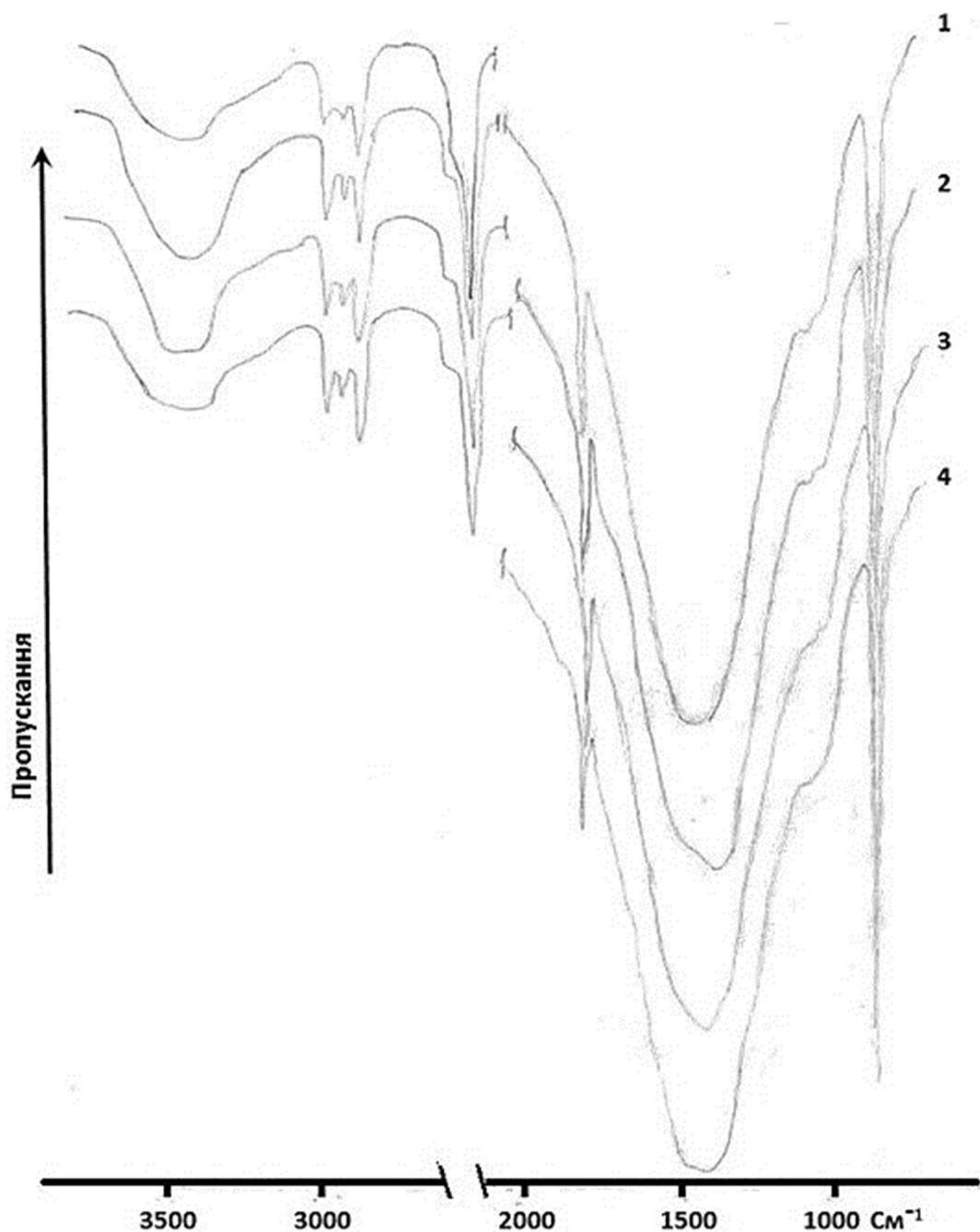


Рис. 4.4 ІЧ-спектри ММС-2: вихідна – 1;
модифікована метилсилікатом натрію – 2; метилсилікатом калію – 3;
поліметилгідридсилоксаном – 4

Відбуваються і зміни в структурі основного мінералу кальциту. В залежності від виду модифікатора фіксується зміщення максимуму поглинання основної

характеристичної смуги при $1436,9 \text{ см}^{-1}$ в бік більш низьких частот на $12-15 \text{ см}^{-1}$. Таке суттєве зміщення свідчить про можливість впорядкування структури осадової крейди ММС-2 в процесі механо-хімічного модифікування кремнійорганічними сполуками. Одночасно це доказ каталізуючої дії останніх в процесі формування структури доломітизованого кальциту [133].

За ступенем сприяння поліморфним перетворенням на стадії модифікування досліджувані силосани можливо класифікувати в наступній послідовності: метилсиліконат натрію > поліметилгідридсилосан > метилсиліконат калію.

Як і у випадку з крейдою МТД зафіксовано незначне зменшення інтенсивності (до 10 %) характеристичних смуг поглинання кальциту при $1797,3$ і $2512,3 \text{ см}^{-1}$.

Разом зі змінами і мінералогічному складі крейди ММС-2 модифікування сприяє збільшенню кількості адсорбованої води на її поверхні. Відмічено зростання інтенсивності смуг поглинання при $3422,8 \text{ см}^{-1}$ до 10-15 %. Особливо інтенсивно вказаний процес протікає при застосуванні силіконатів лужних металів.

Характерною особливістю модифікування крейди ММС-2 являється зростання кількості органічної складової в процесі механо-хімічної активації. Збільшення інтенсивності смуг поглинання в діапазоні $2873 - 2983 \text{ см}^{-1}$ досягає до 10 відсотків. Кількісна оцінка впливу досліджуваних сполук при цьому різниться несуттєво.

З метою підтвердження достовірності отриманих даних відносно впливу кремнійорганічних модифікаторів на структуру та властивості осадових крейд були задіяні окрім ІЧ-спектрального аналізу інші методи фізико-хімічного аналізу, зокрема рентгено-фазовий та комплексний термічний. Відомо, що чутливість цих методів дещо нижча в порівнянні з ІЧ-спектроскопією [134] і попередні дослідження вибраних карбонатів кальцію з їх використанням не показали значних відмінностей. Все це дозволило вибрати для подальших досліджень в якості об'єктів осадову крейду ММС. Такий вибір, враховуючи відносно розвинену поверхню останньої, на наш погляд, дозволить об'єктивно дослідити зміни в структурі та властивостях карбонатів в процесі механо-хімічного диспергування в присутності силосанів різних видів.

Встановлено, з використанням методу РФА, що в процесі модифікування осадової крейди кремнійорганічними сполуками шляхом помелу в кульових млинах збільшується ступінь аморфності основного мінералу – кальциту (рис. 4.5). Порівняння здійснено з використанням ступеня інтенсивності чотирьох його основних характеристичних рефлексів (0.3346, 0.3035, 0.2281 та 0.1874 нанометри) показали, що остання зменшується в такій послідовності: $0,3346 > 0,3035 > 0,2281 \geq 0,1874$ нм.

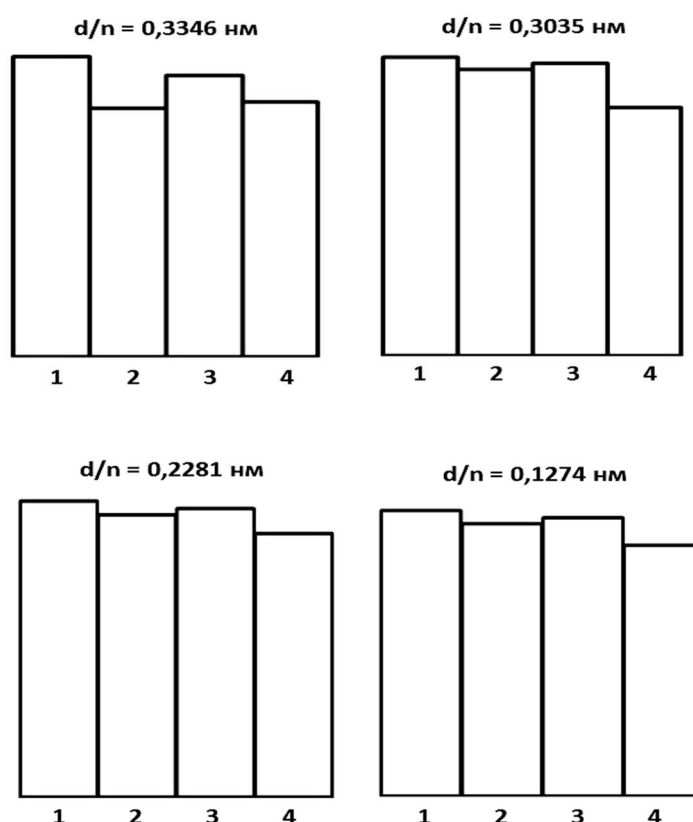


Рис. 4.5 Відносна зміна характеристичних максимумів кальциту на рентгенограмах модифікованої осадової крейди при диспергуванні в середовищі ПМФС: без модифікатора – 1, метилсиліконат натрію – 2, метилсиліконат калію – 3, поліметилгідридсилоксан – 4

Відносно рівня досліджуваних силоксанів на процеси аморфізації слід відмітити лідируюче положення поліметилгідридсилоксану, особливо для

рефлексів з міжплощинними відстанями 0,3035 та 0,1874 нм. Менш ефективно застосування метилсиліконату натрію.

Отримані дані добре узгоджуються з результатами ІЧ-спектрального аналізу і дають підстави стверджувати про можливість проникнення силосанів або продуктів їх гідролізу в структуру карбонатів та взаємодії з іонами кальцію. В першу чергу це стосується арагоніту, який має найбільш пухку структуру серед всіх поліморфних модифікацій карбонату кальцію. Тому вказаний мінерал потерпає самі глибокі структурні перетворення в модифікацію кальцит. Не виключається при цьому можливість поліморфних перетворень і самого кальциту під впливом каталізуючої дії згаданих вище сполук.

Підтвердженням достовірності отриманих результатів слугують і дані повного термічного аналізу. В контексті представлених досліджень увагу заслуговують наступні моменти. В частині присутності води на поверхні осадової крейди доказом являються відповідні ендоефекти на кривих ДТА в інтервалі температур 130 – 150 °С та екстремуми, що з ними корелюють в складі кривих ДТГ (рис. 4.6). Виходячи з інтенсивності та глибини останніх, найбільша кількість води, як вже і відмічалось раніше, фіксується при використанні алкілсиліконатів лужних металів. Складає цей показник на рівні 15 – 18 мас. % проти 10,3 мас. % у вихідного матеріалу.

Стосовно структурних перетворень необхідно відмітити каталізуючу дію досліджуваних модифікаторів. Проявляється вказаний ефект при розкладі карбонату кальцію в діапазоні температур близько 900 °С у випадку вихідної осадової крейди. Введення кремнійорганічних модифікаторів, особливо алкілсиліконатів лужних металів, супроводжується зміщенням ендоефекту на 8-12 градусів в бік низьких температур. Поясненням вказаному ефекту може бути каталізуюча дія лужних сполук, які утворилися в процесі гідролізуючих модифікаторів. Не виключається при цьому і вплив поліморфних перетворень в структурі самого карбонату кальцію.

Відомо, що кальцит і арагоніт при однаковому хімічному складі в результаті різної будови кристалічної ґратки суттєво відрізняються своїми властивостями. В кальциті групи розташовані таким чином, що кожний атом кисню зв'язаний з двома

атомами кальцію. Ці групи розміщуються точно посередині між вище і нижче лежачими трійками атомів кальцію. В арагоніті кожний атом кисню зв'язаний з трьома атомами кальцію. Групи CO_3^{2-} зв'язані одна з одною центрами інверсії і по черзі наближені то до вище лежачих, то до нижче лежачих атомів кальцію. Таким чином, за розподілом зав'язків Ca – O ці мінерали відрізняються один від одного. Більш висока густина і твердість арагоніту забезпечується гексагональною упаковкою атомів, але розташування групи CO_3^{2-} відносно атомів кальцію робить його менш стійким до хімічної і термічної дії, в порівнянні з кальцитом [135].

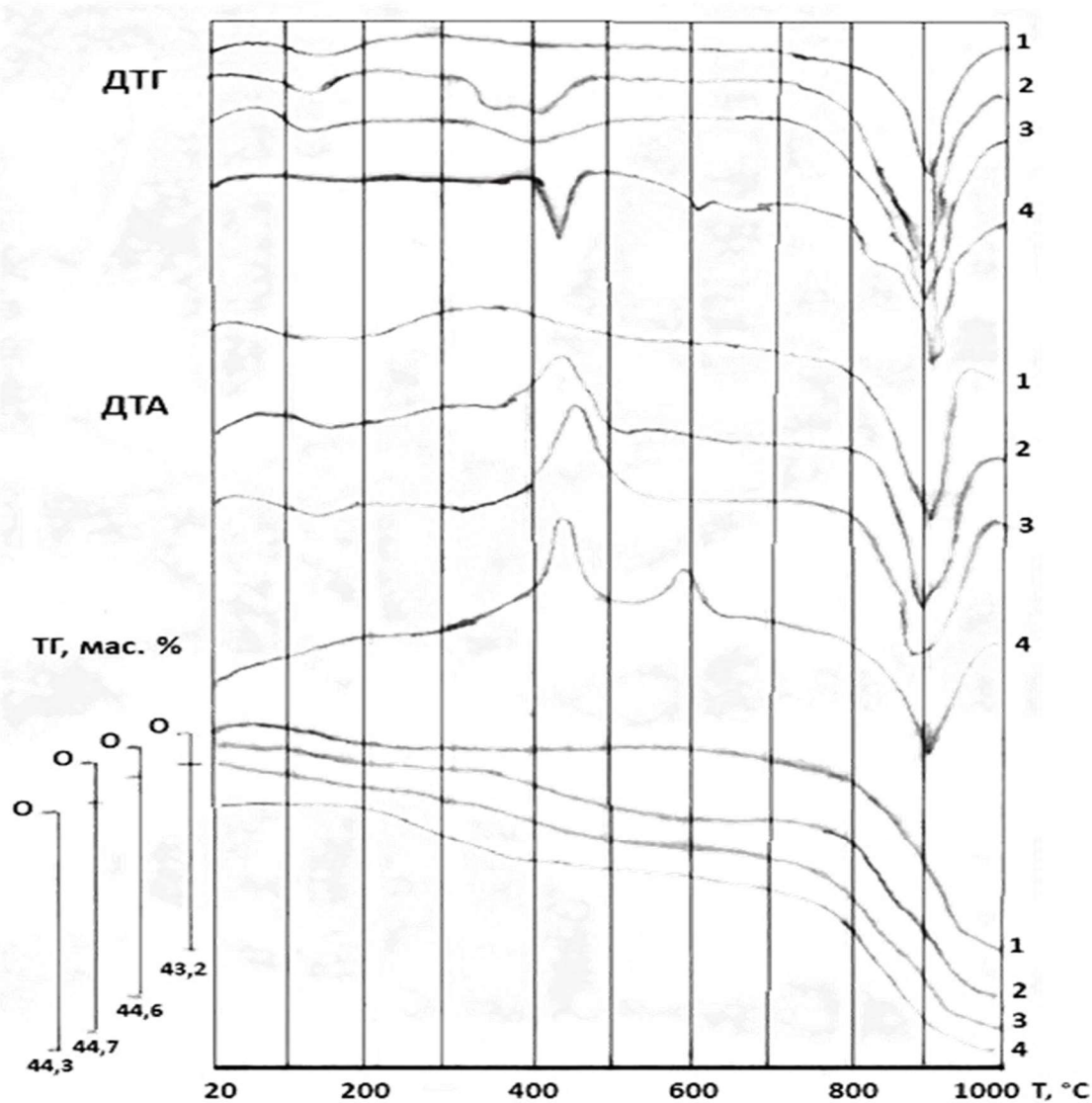


Рис. 4.6 Дериватограма осадової крейди: 1 – вихідна; модифікована метилсиліконатом натрію – 2; метилсиліконатом калію – 3; поліметилгідридсилоксаном – 4

Підтвердженням цих положень можуть бути отримані дані по впливу кремнійорганічних модифікаторів на зміни мінералогічного складу осадової крейди в процесі диспергування. В першу чергу це стосується перетворень структури арагоніту, його перехід в більш стабільні модифікації. Можливо передбачити, що в процесі диспергування природної крейди відбувається інтенсифікація процесу за рахунок адсорбції силоксанів на активних центрах Ca^{2+} арагоніту, які присутні в складі раковин форамініфер та, як наслідок, сприяння поліморфним модифікаційним перетворенням.

З іншого боку енергія кристалічної ґратки доломіту, розрахована з допомогою закону Гесса по циклу Борна-Габера, в два рази більша в порівнянні зі згаданими кальцитом і арагонітом, що і забезпечує його твердість та густину [136].

В частині термічної стабільності доломітизованих кальцитів не слід нехтувати каталізуючою дією іонів магнію. Таким чином, співставлення отриманих незалежними методами фізико-хімічного аналізу в частині оцінки впливу кремнійорганічних модифікаторів на процеси поліморфних перетворень, структуру і властивості осадової крейди при диспергуванні дозволяє стверджувати про можливість отримання матеріалів необхідного мінералогічного складу та рівнями експлуатаційних властивостей. Основна роль при цьому може належати кремнійорганічним модифікаторам в залежності від їх складу.

Стосовно термічної стабільності силоксанів в складі модифікованої крейди слід відмітити наявність процесів термоокиснюваної деструкції органічних радикалів в інтервалі температур 430–460 °С. При цих же температурах фіксується і перегин на кривих ТГ, який свідчить про більш інтенсивне протікання процесів втрати маси. В кінцевому результаті остання складає 44,3 – 44,7 мас. % в порівнянні з 43,2 у вихідного матеріалу. Основна втрата маси незалежно від виду досліджених карбонатів здійснюється в результаті термічного розкладу останніх при температурах в районі 900 °С.

Більш детальна інтеграція відносно термоокиснюваної деструкції силоксанів в складі осадової крейди отримана при аналізі кривих ДТГ. За положенням екстремумів можливо констатувати, що за рівнем термічної стабільності

досліджувані сполуки розміщуються в ряді поліметилгідридсилоксан > метилсиліконат калію > метилсиліконат натрію.

Підсумовуючи результати проведених досліджень можливо констатувати наступне:

- з використанням методів інструментального аналізу, які базуються на різних фізичних засадах, досліджено зміни в структурі і складі природної осадової крейди при механо-хімічному модифікуванні в присутності метилсиліконатів натрію і калію та поліметилгідридсилоксану;

- за даними ІЧ-спектрального аналізу встановлена можливість поліморфних перетворень в складі карбонатів кальцію, оцінено їх рівень і ступінь впливу модифікаторів;

- показано, що зміни в складі і структурі осадової крейди не мають вирішального впливу на фізико-хімічні властивості останньої, що і підтверджено даними РФА та комплексного термічного аналізу;

- наведені результати в поєднанні з кількісною оцінкою властивостей поверхні модифікованих осадових крейд дозволили уніфікувати підхід до їх підбору шляхом варіації концентрації та виду кремнійорганічного модифікатора.

Результуючим підсумком проведених досліджень являється обґрунтована доцільність поєднання модифікованої осадової крейди з поліметилфенілсилоксановими зв'язуючими, як такими, що теж мають здатність до прояву водовідштовхуючих властивостей. Тобто можливо передбачити, що поєднання гідрофобних мінеральних наповнювачів зі зв'язуючими, здатними до прояву схожого ефекту, буде тільки сприяти поліпшенню стійкості покриттів на їх основі до дії атмосферних факторів серед останніх, як відомо, найбільш агресивну деструкуючу дію проявляє вода в різному агрегатному стані.

4.3 Система модифікована осадова крейда – поліметилфенілсилоксан і її властивості

Характерною особливістю, яка має бути обов'язково врахована при виборі ефективного методу поєднання модифікованої осадової крейди з поліметилфеносилоксанами являється:

- низька твердість карбонатних наповнювачів;
- наявність на поверхні осадової крейди адсорбованих кремнійорганічних модифікаторів у вигляді продуктів їх гідролізу та взаємодії з функціональними групами останньої;
- необхідність збереження ефекту модифікування в процесі суміщення зі зв'язувальною речовиною;
- можливість рівномірного розподілу модифікованої крейди в середовищі поліорганосилоксанів та отримання однорідної дисперсії;
- економічну доцільність вибраного методу поєднання.

Зі врахуванням відмічених обставин, а також наявного досвіду практичного отримання кремнійорганічних наповнених композицій та зокрема модифікованої осадової крейди, за доцільне було запропоновано здійснювати процес суміщення в кульових млинах. Причому термін переробки запропоновано мінімальний, тільки щоб забезпечити повну гомогенізацію без глибокого руйнування поверхні модифікованої осадової крейди.

З метою підтвердження ефективності впливу модифікування крейди на процеси її взаємодії з поліметилфенілсилоксаном, як найбільш розповсюдженим кремнійорганічним плівкоутворювачем для лакофарбових матеріалів, було досліджено процеси адсорбції в динамічних умовах в розбавлених розчинах останніх (5 мас. %) (рис. 4.7). Вибір такої концентрації ПМФС дозволяє видаляти вплив всіх інших факторів, за виключенням складу і структури, на процеси адсорбції.

Встановлено, що кількість адсорбованого ПМФС для вихідної осадової крейди складає на рівні 8,0 мас. %. Модифікування її поверхні підвищує адсорбційну

активність, але в досліджуваному інтервалі досліджуваних сполук існують певні особливості.

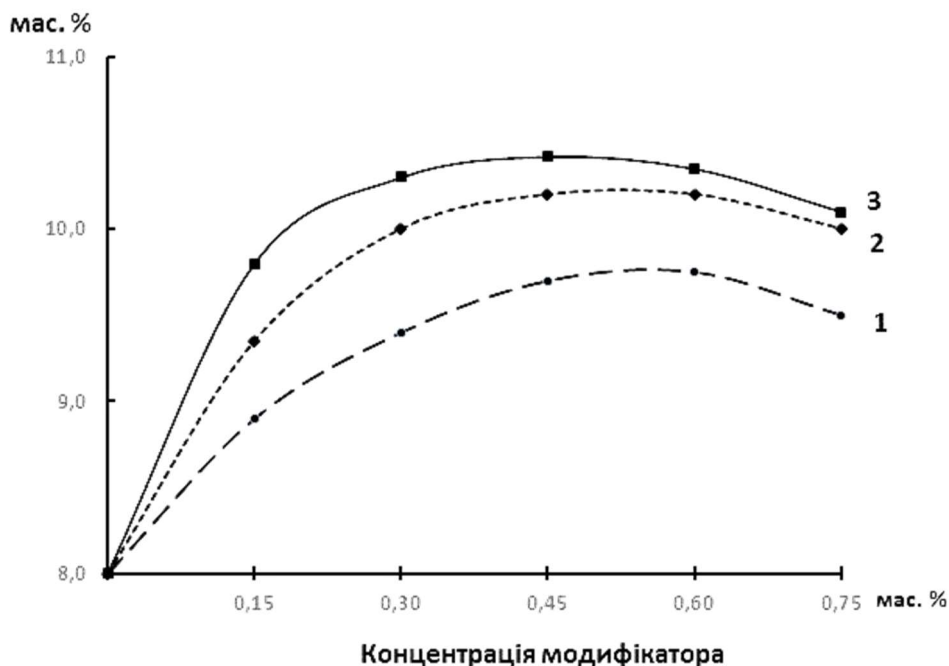


Рис. 4.7 Адсорбція поліметилфенілсилоксана модифікованою осадовою крейдою: 1 – метилсіліконат калію; 2 – метилсіліконат натрію; 3 – поліметилгідридсілоксан

Найбільш інтенсивно зростає кількість адсорбованого поліметилфенілсилоксана при концентраціях модифікаторів до 0,3 мас. %. Подальше збільшення їх вмісту впливає менш інтенсивно. Приріст адсорбованого ПМФС складає відповідно 1,3 – 2,5 та 0,2 – 0,4 мас. % (при концентрації модифікаторів 0,45 мас. %), а при вмісті останніх більше 0,6 мас. % відмічено незначне його зменшення.

Відносно порівняльної оцінки впливу досліджуваних кремнійорганічних сполук на адсорбційну здатність модифікованої осадової крейди їх можливо розмістити наступним чином: поліметилгідридсілоксан > метилсіліконат натрію > метилсіліконат калію. Слід відмітити при цьому співпадання концентраційних діапазонів застосування сілоксанів при забезпеченні максимальних зміщень ліофільно-ліофобного балансу поверхні осадової крейди та кількості адсорбованого поліметилфенілсілоксану.

Встановлено, що модифікування поверхні осадової крейди впливає і на реологічні характеристики систем на основі ПМФС. Особливо відчутно вказаний ефект при оптимальних концентраціях модифікаторів фіксується в дисперсіях з вмістом карбонатів більше 50 мас. % (рис. 4.8). максимальна швидкість зсуву (на рівні 150 c^{-1}) відмічена в діапазоні напруг зсуву від 80 до 140 Па.

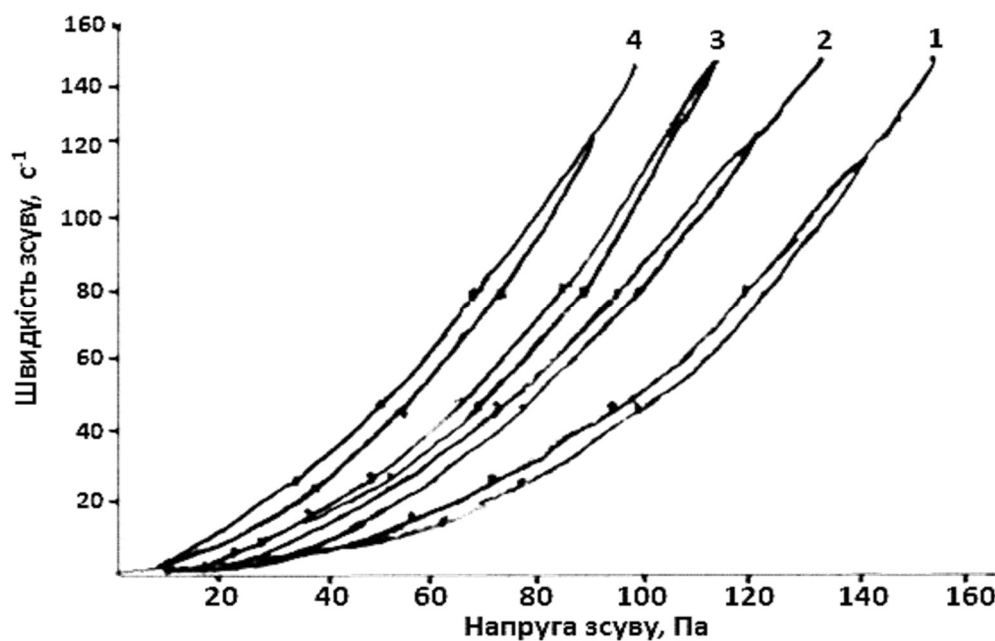


Рис. 4.8 Вплив модифікаторів на характер течії в системі модифікована осадова крейда – ПМФС:
 1 – без модифікатора; 2 – метилсилікат натрію;
 3 – метилсилікат калію; 4 – поліметилгідридсилоксан

За ступенем впливу на зміну реологічних характеристик системи модифікована осадова крейда – поліметилфенілсилоксан (концентрація дисперсної фази - 50 мас. %) досліджувані ПАР можуть бути представлені наступним рядом: поліметилгідридсилоксан > метилсилікат натрію > метилсилікат калію. Слід також відмітити, що при низьких концентраціях модифікованих карбонатів кальцію ефект застосування ПАР проявляється несуттєво.

Більш детальний аналіз реологічних властивостей наповнених систем засвідчив можливість регульованого впливу на них шляхом вибору відповідного

кремнійорганічного модифікатора, його концентрації та вмісту дисперсної фази. Так, на прикладі дисперсій з вмістом осадової крейди на рівні 50 мас. % за рахунок модифікування можливо зменшити статичну межу плинності з 117,7 до 93,4 Па, а динамічну з 527,1 до 480,3 Па. Відповідні в'язкості зменшується з 44,3 до 28,7 Па · с та з 6,8 до 4,5 Па · с.

Заслугове на увагу факт початку течії як функції рівня напруги зсуву. В залежності від виду модифікатора деформації в досліджуваних системах починається при рівнях напруг зсуву в діапазоні 10–20 Па.

Слід відмітити також і особливості розвитку деформацій в досліджуваних системах на основі модифікованої крейди в частині протікання процесів релаксації. Не зважаючи на відмічені особливості сприяння модифікаторів зменшенню меж плинності і в'язкості, процеси структуроутворення в розрушених системах мають низку своїх особливостей.

Відносно низький кількісний вплив кремнійорганічних модифікаторів на зменшення рівня реологічних параметрів межі плинності та в'язкості, особливо в динамічних процесах, дозволяє з одного боку диференціювати вплив останніх (табл. 4.1). В той же час їх присутність певним чином впливає на розвиток релаксаційних процесів.

Таблиця 4.1

Реологічні характеристики системи модифікована осадова крейда – поліметилфенілсилоксан

Модифікатор	Статична		Динамічна	
	межа плинності R_{K1} , Па	в'язкість η° , Па·с	межа плинності R_{K2} , Па	в'язкість η^* , Па·с
Без модифікатора	117,7	44,3	527,1	6,8
Метилсиліконат натрію	107,4	35,7	493,8	5,7
Метилсиліконат калію	112,5	42,1	507,6	6,2
Поліметилгідридсилоксан	93,4	28,7	480,3	4,5

Наявність кремнійорганічних ПАР на поверхні осадової крейди дозволяє впливати на розвиток як мінімум двох конкурентних процесів. З одного боку це зменшення рівня статичних і динамічних меж плинності та в'язкості, а з іншого певний вплив на процеси структуроутворення в досліджуваних системах. Доказом такого факту можуть стати результати порівняльної оцінки площ петель гістерезису на кривих залежності швидкості зсуву від напруги дисперсій на основі модифікованої крейди. Відомо, що така оцінка дозволяє охарактеризувати ступінь розвитку релаксійних процесів в наповнених композиціях після зняття напруги та відновлення структури [137]. Незважаючи на зменшення межі плинності і в'язкості як деструктуючих факторів, застосовувані модифікатори певним чином впливають на розвиток процесів тиксотропії. Показано, що мінімальна площа петель гістерезису між кривими прямого і зворотного ходу спостерігається в складі композицій на основі ПМФС вихідної крейди (рис. 4.9).

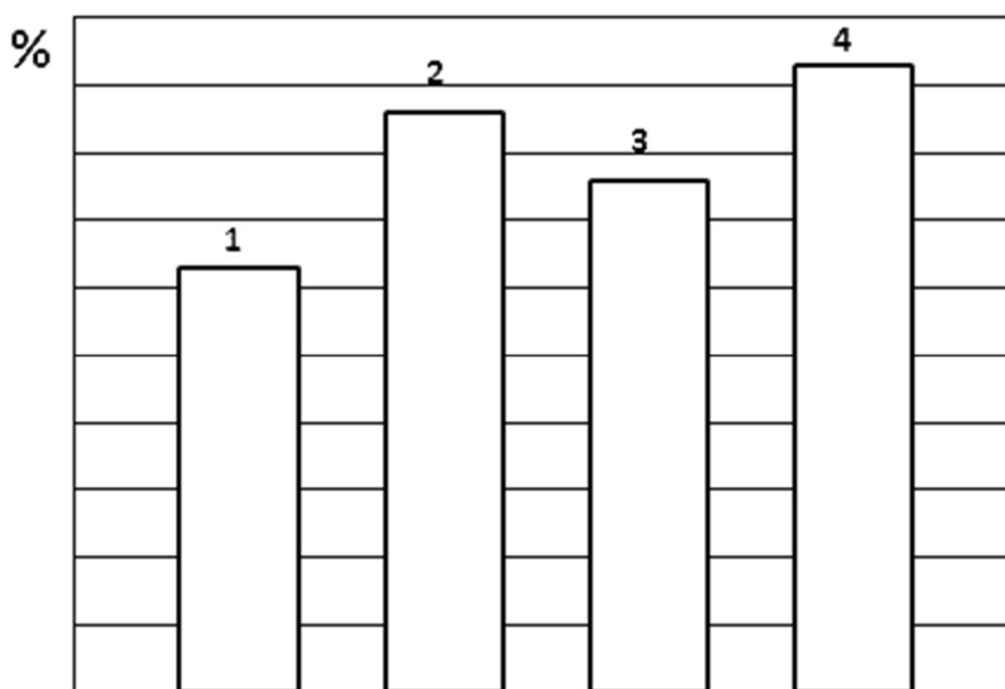


Рис. 4.9 Площа петель гістерезису реологічних кривих композицій осадової крейди – ПМФС: 1 – немодифікована крейда; модифікована:
 2 – метилсиліконатом натрію; 3 – метилсиліконатом калію;
 4 – поліметилгідридсилоксаном

Найбільш відчутно площа збільшується у випадку застосування поліметилгідридсилоксану (до 30 %). Дещо менша ефективність (10 – 20 %) спостерігається при модифікуванні відповідно метилсіліконатів калію та натрію. Представлені результати дають підстави стверджувати відносно позитивного впливу досліджуваних кремнійорганічних модифікаторів на реологічні властивості та процеси відновлення зруйнованої структури в композиціях осадова крейда – поліофеносилоксан. Тобто завдяки застосуванню останніх стає можливим досягнення певної рівноваги в протіканні конкуруючих процесів, на які вже вказувалось вище.

Встановлено, що позитивний вплив кремнійорганічних модифікаторів проявляється на властивостях системи осадова крейда – ПМФС не тільки у в'язко-текучому стані, але і після її отвердження. Дані повного термічного аналізу дозволили зафіксувати такі особливості (рис. 4.10):

- збільшення маси прищепленого полімеру на 0,8 % при аналогічному характері розвитку процесів його термоокиснюваної деструкції;
- зміщення до 70 °С температури максимуму екзотеричного процесу, пов'язаного з розкладом поліметилфенілсилоксану;
- присутність в досліджуваній системі ПМФС в поєднанні з кремнійорганічним модифікатором сприяє підвищенню температури розкладу CaCO_3 до 5 °С.

При цьому доцільно відмітити наявність незначного ендотермічного ефекту при температурі 650 °С у випадку системи модифікована крейда – ПМФС. Все це дає підстави стверджувати про можливість додаткової модифікації у вказаній композиції.

Підтвердженням такої можливості слугують дані ІЧ-спектральних досліджень карбонатвмісних систем (рис. 4.11).

Відмічається, в порівнянні з вихідною осадовою крейдою, зниження інтенсивності характеристичних смуг карбонату кальцію при 1430, 1798, 2513, 875, 312 cm^{-1} та інших. Одночасно вона збільшується для смуг поглинання в області 1000 і 3400 cm^{-1} та поява нових в діапазоні 500 – 800 cm^{-1} . Повна їх ідентифікація

ускладнена в зв'язку зі значною складністю в хімічному відношенні досліджуваних сполук (маскування та наявність смуг поглинання характеристичних для різних інгредієнтів). Та навіть такий стан речей дозволяє констатувати про можливість протікання процесів взаємодії в системах модифікована крейда – поліметилфенілсилоксан і позитивний вплив кремнійорганічних модифікаторів на їх розвиток та ступінь завершеності.

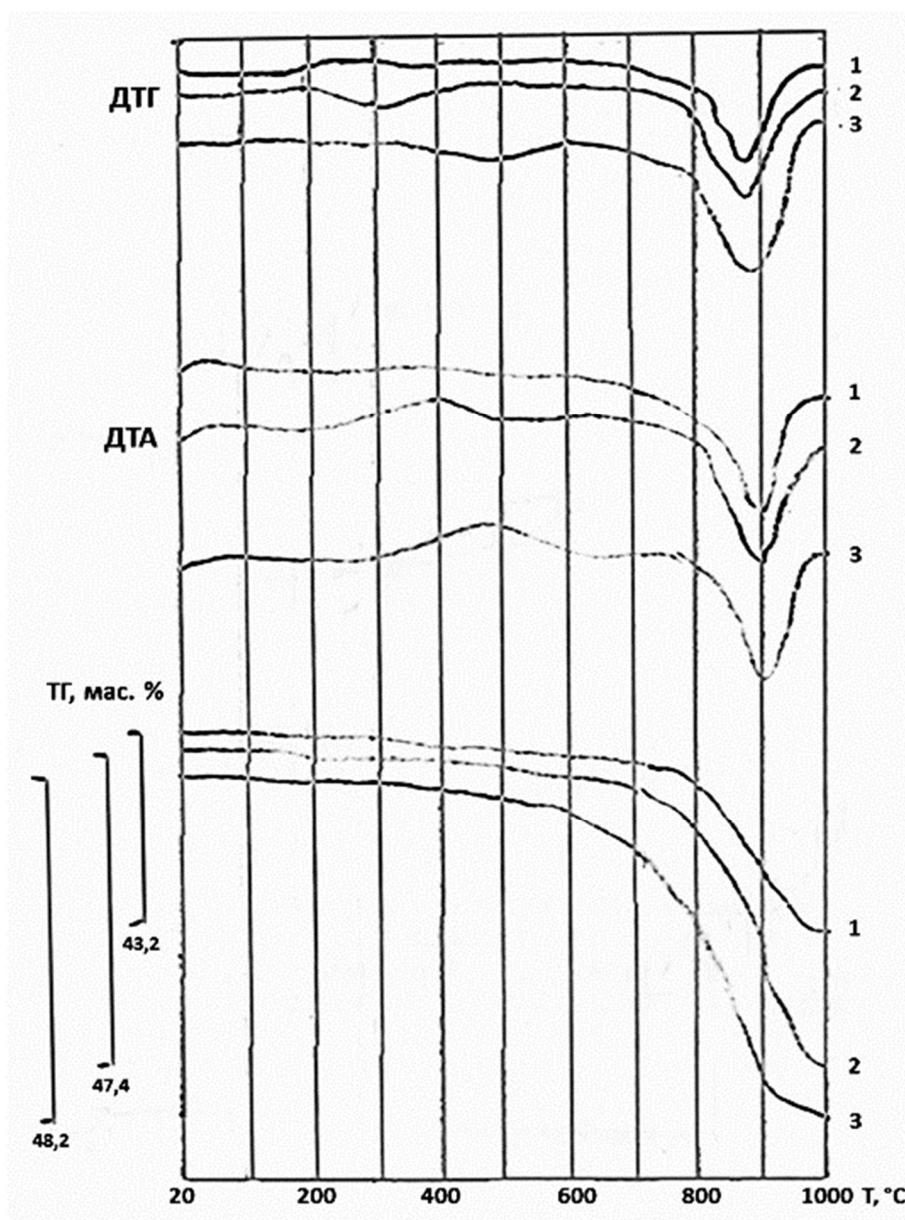


Рис. 4.10 Дериватограми осадової крейди, диспергованої в середовищі поліметилфенілсилоксану:

1 – вихідна; 2 – диспергована; 3 – модифікована і диспергована

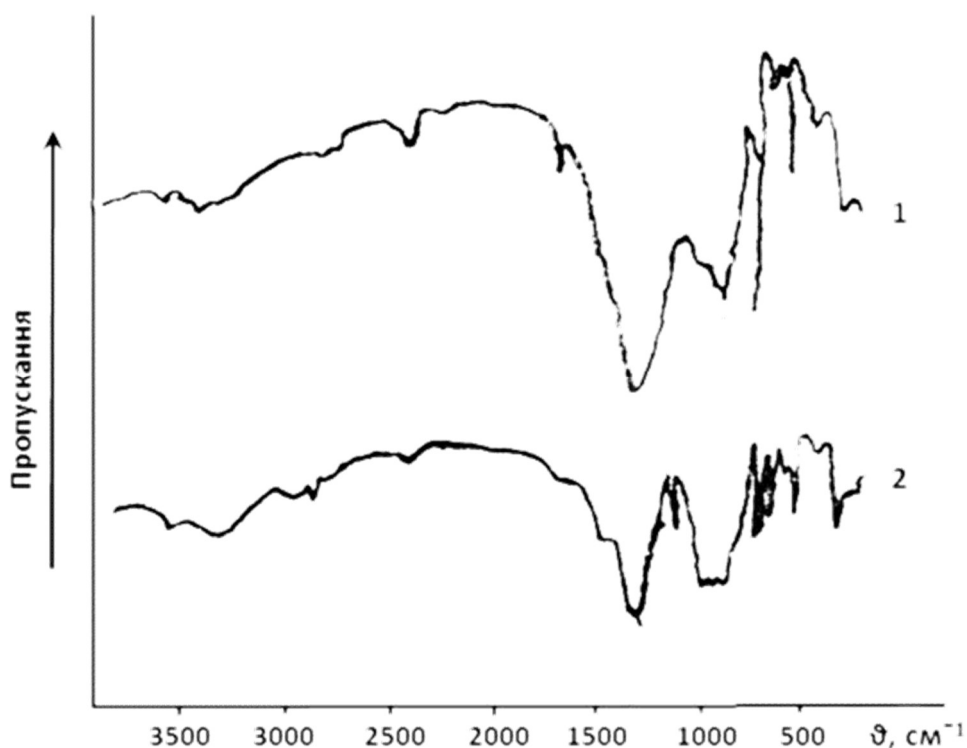


Рис. 4.11 ІЧ-спектри осадової крейди, диспергованої в середовищі поліметилфенілсилоксану: 1 – вихідна; 2 – модифікована

4.4 Висновки до розділу 4

1. Запропоновано з метою керованої зміни фізико-хімічних властивостей поверхні вітчизняної осадової крейди застосувати кремнійорганічні модифікатори з різними функціональними групами біля атому кремнію (-ONa, -OK, -H) та метильним радикалом. З врахуванням мінералогічного складу, вмісту органічної складової та адсорбованої води вибрано в якості об'єктів для модифікування крейди марок МТД та ММС-2. Здійснювати процес модифікування доцільно шляхом механоактивації крейд в присутності кремнійорганічних ПАР в кульових млинах.

2. Встановлено, за ступенем змочуваності поверхні модифікованих крейд водою, їх питомої поверхні та енергії останніх, досліджувані модифікатори розташовуються в ряд: поліметилгідридсилоксан > метилсіліконат натрію > метилсіліконат калію. Визначена їх оптимальна концентрація, яка змінюється в залежності від ступеню розвитку питомої поверхні крейд і виду ПАР та складає в межах 0,2 – 0,4 мас. %.

3. З використанням інструментальних методів фізико-хімічного аналізу, що базуються на різних фізичних принципах, показано, що разом зі зміною ліофільно-ліофобного балансу поверхні осадової крейди можливі і поліморфні перетворення в її складі при механоактивації в присутності силосанів. Оцінено ефективність застосування останніх при перетвореннях в ряду арагоніт → кальцит → доломітизований кальцит і відмічено незначний їх вплив на властивості поверхні у випадку вітчизняних осадових крейд.

4. З метою максимальної реалізації потенційних можливостей модифікованої крейди в складі композитів оздоблювального призначення запропоновано їх поєднання з поліорганосилоксанами шляхом гомогенізації в кульових млинах. Тривалість процесу має бути достатньою для завершення вказаної операції без руйнування поверхні наповнювачів.

5. Підтверджено позитивний вплив силосанів-модифікаторів на процеси взаємодії осадової крейди з поліметилфенілсилоксаном в розбавлених розчинах останнього (адсорбції в динамічних умовах із розбавлених розчинів (мас. %) збільшується на 1,1 – 2,5 мас. %. В концентрованих дисперсія їх позитивна дія сприяє зниженню напруги зсуву і в'язкості на більш повному розвитку процесів структуроутворення (особливо релаксаційних процесів) при збільшеній площі петель гістерезису до 30 %).

6. Методами повного термічного аналізу та ІЧ-спектроскопії зафіксовано позитивний вплив кремнійорганічних ПАР при формуванні конденсаційної структури системи крейда – ПМФС за рахунок здійснення кількості привитого полімеру (до 1 мас. %), підвищення на 5 – 7 °С температури дисоціації CaCO₃, термостійкості ПОС та виникнення нових зав'язків в досліджуваних наповнених системах.

7. Отриманий масив експериментальних даних по дослідженню системи модифікована осадова крейда – поліметилфенілсилоксан дозволив сформулювати вимоги до технологічного процесу отримання захисних покриттів оздоблювального призначення в частині вибору оптимальних концентрацій інгредієнтів та ефективного обладнання для переробки.

РОЗДІЛ 5

ТЕХНОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ЕКСПЛУАТАЦІЙНА НАДІЙНІСТЬ ПОКРИТТІВ З МОДИФІКОВАНОЮ ОСАДОВОЮ КРЕЙДОЮ

Результати детальних досліджень процесів взаємодії в системах осадова крейда – кремнійорганічний модифікатор та поліметилфенілсилоксан – модифікована осадова крейда дають всі підстави для практичної реалізації їх шляхом розробки складів оздоблювальних матеріалів, зокрема декоративно-захисних покриттів. Такі композиції можуть бути застосовані для захисту будівельних матеріалів різного функціонального призначення та хімічної природи [138].

З метою забезпечення ефективного застосування останніх існує нагальна потреба в оцінці рівня технологічних і експлуатаційних властивостей захисних покриттів на основі системи модифікована осадова крейда – поліорганосилоксан. Не менш важливе і прогнозування ступеню їх стабільності в процесі використання залежно від фізико-хімічних властивостей субстрату та умов експлуатації. Відмічене вище зумовлює необхідність проведення комплексу досліджень для отримання достовірного та достатнього масиву даних, які дозволять отримати вичерпні відповіді на поставлені питання.

5.1 Технологічні властивості покриттів на основі системи модифікована осадова крейда – поліметилфенілсилоксан

Отримані дані, представлені в попередніх розділах, дозволяють дати досить повну характеристику процесів взаємодії в досліджуваних системах в частині ймовірності їх хімічних перетворень та можливих впливів з метою керування. З технологічної точки зору визначена тільки оптимальна концентрація стосовно кремнійорганічних модифікаторів. Питання відносно кількісних співвідношень в системі модифікована крейда – ПМФС залишається відкритим.

Його вирішення здійснювалось за двома напрямками, які враховували фізичний стан досліджуваної системи. З одного боку оцінювалась адгезія покриттів в отвердженому стані до підкладок різної хімічної природи, а з іншого – пластична міцність системи ПМФС – модифікована осадова крейда. Такий підхід має забезпечити більш повну об'єктивність отриманих даних.

Встановлено, що адгезія покриттів до поверхні мінеральних і полімерних субстратів визначається співвідношенням зв'язуюча речовина – наповнювач (табл. 5.1). Її максимум незалежно від хімічного складу підкладок зафіксовано при вмісті модифікованого карбонату кальцію в кількості до 65 мас. %. Адгезія при цьому оцінюється в 1 бал. Для всіх інших співвідношень інгредієнтів в системі ПМФС – модифікована осадова крейда вона знаходиться в межах 2-3 бали.

Таблиця 5.1

**Адгезія покриттів на основі системи
модифікована осадова крейда – ПМФС**

Підкладка	Співвідношення зв'язувальна речовина – наповнювач, мас. %				
	20 : 30	25 : 75	30 : 70	35 : 65	40 : 60
	<u>Бали</u>				
Газобетон	3	3	2	1	2
Силікатна цегла	2	2	2	1	2
Керамічна цегла	2	2	1	1	1
Епоксидний склопластик	2	2	1	1	2
Поліефірний склопластик	2	2	1	1	2
	<u>кг/см²</u>				
Сталь	41,8	43,2	45,3	46,8	44,2

Підтверджуються отримані результати і більш точними кількісними визначеннями адгезійної міцності на відрив у випадку сталі. Максимальні її значення 46,8 кг/см² зафіксовано для покриттів з вмістом ПМФС 35 мас. % по

сухому залишку. Діапазон змін міцності становить від 5,0 до 2,6 кг/см² в залежності від співвідношення інгредієнтів.

Оптимальність складу досліджуваних систем для застосування в якості декоративно-захисних покриттів підтвердили і результати оцінки їх пластичної міцності після завершення процесів структуроутворення (рис. 5.1). Показано, що суттєве її зростання (в 2-5 разів) відбувається при збільшенні вмісту модифікованої осадової крейди від 70 мас. %. В технологічному аспекті таке різке збільшення пластичної міцності системи пов'язане зі складнощами в процесі її подальшої переробки, особливо в частині транспортування. Тому, зі врахуванням отриманих результатів для подальших досліджень використовувались композиції і покриття на їх основі зі вмістом модифікованої осадової крейди в кількості 65 мас. % і ПМФС – 35 мас. % (по сухому залишку).

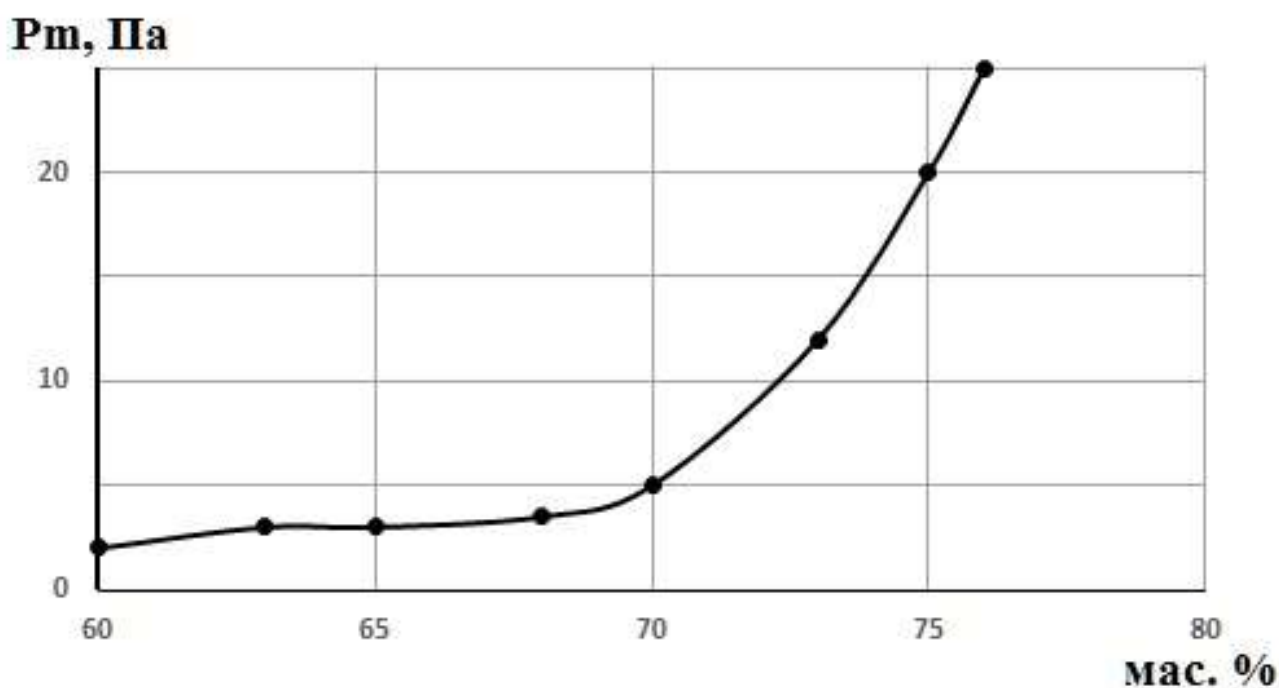


Рис. 5.1 Залежність пластичної міцності системи ПМФС – модифікована осадова крейда від концентрації карбонату

Аналіз технологічних властивостей лакофарбових матеріалів на основі модифікованої осадової крейди показав, як це вже відмічалось і в попередніх розділах, на суттєвий вплив вмісту крейди і кремнійорганічних модифікаторів

(табл. 5.2). Так, робоча в'язкість по ВЗ-246 складає в межах 18-24 секунди, сухий залишок 50-70 мас. %, покрівельна здатність 130-180 г/см², а міцність покриттів до згину в межах 1-2 мм. Все це являється ще одним доказом можливості використання широкого асортименту осадових крейд в якості наповнювачів.

Таблиця 5.2

**Технологічні властивості лакофарбових матеріалів на основі
модифікованої осадової крейди**

Модифікатор	Робоча в'язкість по ВЗ-246, с	Сухий залишок, мас. %	Покрівельна здатність, г/м ²	Міцність до згину покриттів, мм
МТД				
–	13 – 24	50 – 60	180	2
Метилсиліконат натрію	18 – 22	55 – 65	150	1
Метилсиліконат калію	19 – 23	53 – 64	160	1
Поліметилгідридсилоксан	18 – 21	57 – 68	140	1
ММС-2				
–	18 – 23	52 – 63	160	1
Метилсиліконат натрію	18 – 22	58 – 67	140	1
Метилсиліконат калію	18 – 23	54 – 66	150	1
Поліметилгідридсилоксан	18 – 20	58 – 70	130	1

Одночасно слід відмітити позитивний вплив модифікування поверхні крейди кремнійорганічними ПАР. Встановлено також, що останні позитивно впливають і на процеси формування адгезійного контакту на поверхні різних матеріалів (табл. 5.3).

Формування покриттів на поверхні після звичайної механічної обробки сталі 3 і сплаву АМГ-6 супроводжується дифузією іонів кремнію і кальцію. Причому в першому випадку цей процес відбувається на більшу глибину (відповідно до 47 та

34 мкм за найкращими показниками при використанні поліметилгідридсилоксану). Вихідні матеріали характеризуються показниками на 4-6 мкм меншими.

Таблиця 5.3

**Глибина проникнення іонів кремнію і кальцію (мкм)
при формуванні перехідної між покриттям на основі модифікованої
осадової крейди та металом**

Модифікатор Підкладка	Кремній	Кальцій
– сталь 3	28 – 41	19 – 28
Метилсиліконат натрію сталь 3	30 – 45	22 – 31
Метилсиліконат калію сталь 3	28 – 42	20 – 29
Поліметилгідридсилоксан сталь 3	32 – 47	24 – 34
– АМГ-6	18 – 29	13 – 24
Метилсиліконат натрію АМГ-6	21 – 31	15 – 26
Метилсиліконат калію АМГ-6	20 – 28	14 – 25
Поліметилгідридсилоксан АМГ-6	23 – 34	18 – 29

Дещо менша дифузія (на рівні 18-34 мкм для іонів кремнію та 13-29 мкм – кальцію) спостерігається, при збереженні загальної тенденції для сплаву АМГ-6. Зумовлено це може бути відносно більшою швидкістю окиснення поверхні алюмінію та формування товстої оксидної плівки [139]. Різниця при застосуванні вихідної і модифікованих крейд при цьому зберігається на такому ж рівні.

Особливо відчутно впливає модифікування осадової крейди кремнійорганічними ПАР на розвиток внутрішніх напруг в покриттях на її основі. Встановлено, що завдяки обробці силоксаном їх рівень зменшується до 5 разів в залежності від складу останніх в режимі нагрівання до 200 °С (рис. 5.2). Мінімальні внутрішні напруги в цьому інтервалі складають 0,2-10,5 МПа при застосуванні поліметилгідридсилоксану.

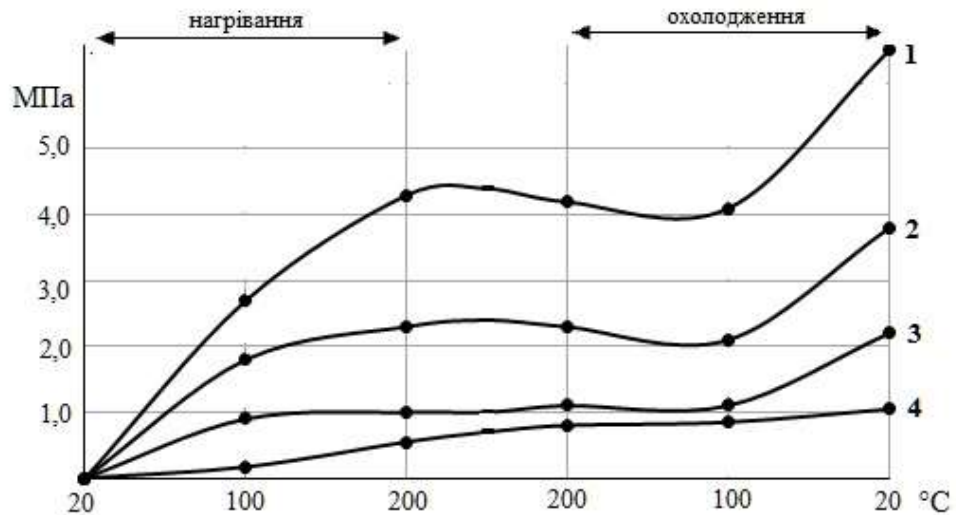


Рис. 5.2 Внутрішні напруги в кремнійорганічних покриттях на основі модифікованої крейди: 1 – без модифікатора; 2 – метилсилікат калію; 3 – метилсилікат натрію; 4 – поліметилгідридсилоксан

Застосування силікатів лужних металів менш ефективно. Напруги при цьому складають від 1,0 МПа (метилсилікат натрію) до 2,7 МПа (метилсилікат калію) проти 4,7 МПа у випадку введення необробленої крейди.

В результаті охолодження від 200 до 20 °C внутрішні напруги набувають ще більшого розвитку. Так, при мінімальній температурі їх рівень досягає більше 6,0 МПа при застосуванні природної осадової крейди. Застосування модифікаторів дозволяє знизити їх від 3,7 МПа (метилсилікат калію) до 1,0 МПа (поліметилгідридсилоксан). Тобто обробка поверхонь осадової крейди силоксаном позитивно впливає на процеси формування більш рівноважної структури поліметилфенілсилоксанових покриттів на її основі. Проявляється цей ефект в широкому інтервалі температур (до 200 °C), включаючи режими нагрівання та охолодження.

Більш відчутний вплив кремнійорганічних модифікаторів в порівнянні з осадовою крейдою різних вітчизняних родовищ проявляється і в рівні експлуатаційних властивостей покриттів на основі поліметилфенілсилоксану (табл. 5.4).

**Експлуатаційні властивості кремнійорганічних покриттів
на основі модифікованої крейди**

Модифікатор	Адгезія, кг/см ²	Мікротвер- дість, кПа	Крайовий кут змочування водою, град.	Міцність на удар, Н•м
Крейда МТД				
–	20,1	1,20	90	3,6
Метилсиліконат натрію	44,5	1,78	93	4,5
Метилсиліконат калію	38,9	1,50	92	4,3
Поліметилгідридсилоксан	49,1	1,86	95	4,8
Крейда ММС-2				
–	20,4	1,25	91	3,7
Метилсиліконат натрію	44,8	1,84	94	4,6
Метилсиліконат калію	39,1	1,57	93	4,3
Поліметилгідридсилоксан	50,3	1,91	96	4,9

Так, адгезія до сталених підкладок в результаті модифікування осадової крейди, незалежно від її марки, зростає майже в 2-2,5 рази. Мікротвердість покриттів збільшується на 0,3-0,65 кПа, а міцність на удар – на 0,6-1,2 Н•м.

За станом впливу на поліпшення експлуатаційних властивостей покриттів на основі системи поліметилфенілсилоксан – модифікована осадова крейда досліджувані кремнійорганічні модифікатори розташовуються наступним чином: поліметилгідридсилоксан > метилсиліконат натрію > метилсиліконат калію.

Відмічені закономірності поширюються, окрім відмічених вище властивостей, і на змочуваність поверхні покриттів водою. При цьому слід відмітити дещо меншу різницю в значеннях крайових кутів змочування. Вона складає в залежності від виду модифікатора від 2 до 5 градусів при загальній в цілому гідрофобній поверхні.

Пояснення такому факту може слугувати достатньо висока гідрофобна природа самого зв'язуючого.

З метою оптимізації складів кремнійорганічних покриттів на основі модифікованої осадової крейди та поліметилфенілсилоксану була здійснена математична обробка отриманих даних в частині оцінки їх технологічних і експлуатаційних властивостей [140]. В якості функції відклику були вибрані такі показники, як адгезія (кг/см^2), покрівельна здатність (г/м^2), міцність на удар ($\text{Н}\cdot\text{м}$), мікротвердість (кПа), а перемінна величина – вміст поліметилфенілсилоксану (мас. %).

Шляхом апроксимації експериментальних даних були отримані математичні моделі, які адекватно описують залежність технологічних та експлуатаційних властивостей розроблених покриттів на основі модифікованої осадової крейди від вмісту поліорганосилоксанового зв'язуючого.

$$y_1 = -25,489 \times 3,2001 \times -0,1205x^2 + 1,489 \cdot 10^{-3}x^3;$$

$$y_2 = 40098 - 3412,759x + 96,4344x^2 - 0,90419x^3;$$

$$y_3 = 9,210 - 1,162x + 5,669 \cdot 10^{-2}x^2 - 7,781 \cdot 10^{-4}x^3;$$

$$y_4 = -831,3138 + 147,859x - 6,279x^2 + 8 \times 25 \cdot 10^{-2}x^3.$$

Де y_1 – адгезія; y_2 – покрівельна здатність; y_3 – міцність на удар; y_4 – мікротвердість; x – вміст поліметилфенілсилоксану.

Оптимізаційний пошук з використання цих моделей виявив, що кількість плівкоутворювача для досягнення максимальних значень наведених показників складає 31,05 – 35,55 мас. %. Підтвердженням таким результатам слугують і результати попередніх досліджень як в частині вивчення процесів взаємодії ПМФС з модифікованою крейдою так і кількісна оцінка відмічених властивостей стосовно покриттів на основі системи, що вивчається. При такому співвідношенні компонентів можлива реалізація найбільш раціонального поєднання технологічних і експлуатаційних властивостей покриттів, що являється однією з головних вимог забезпечення їх ефективного застосування в якості оздоблювальних матеріалів.

5.2 Дослідження стійкості покриттів на основі модифікованої осадової крейди до дії атмосферних факторів

Оптимізація складу кремнійорганічних покриттів на основі модифікованої осадової крейди з використанням показників переважно технологічних властивостей не дозволяє в повному обсязі оцінити їх надійність і довговічність в процесі експлуатації. Стосується це в першу чергу деструктивної дії довкілля, зокрема атмосферних факторів [141]. Ускладнюється вказана проблема і досить широким спектром матеріалів, для оздоблення яких передбачається застосування покриттів на основі осадової крейди. До їх переліку входять будівельні сталі, бетон і газобетон, керамічна цегла, полімерні пластики тощо.

Тому при оцінці атмосферостійкості покриттів необхідно враховувати особливості застосування відмічених матеріалів в складі конструкцій різного функціонального призначення. В основу їх вибору було покладено фактор максимальної стійкості до деструктивної дії того або іншого атмосферного фактору (вода, сонячна радіація [142], мікроорганізми [143] і т.д.).

Зокрема, оцінка дії води, як одного із найбільш агресивних атмосферних факторів, наповнених покриттів протягом до 30 діб в статичних умовах на сталевих підкладках (що потенційно здатні до швидкого розвитку корозійних процесів у водному середовищі) показала досить високу їх захисну дію (табл. 5.5).

Адгезія покриттів в ході випробувань залишається на рівні одного балу за виключенням використання немодифікованої крейди. Зменшення мікротвердості складає 0,06-0,10 кПа, а значень крайових кутів змочування водою – 1-7 градусів, в залежності від типу кремнійорганічного модифікатора.

Дані по водопоглинанню, особливо після 30 діб експозицію, дозволяють більш детально диференціювати вплив ПАР. Найбільш ефективно для крейд МТД і ММС-2 застосування поліметилгідридсилоксану. Різниця по водопоглинанню у порівнянні з вихідною осадовою крейдою, незалежно від походження, може досягати до 2,2 мас. %.

**Водостійкість кремнійорганічних покриттів на основі
модифікованої крейди (підкладка – сталь 3)**

Модифікатор	Водопоглинання, мас. %					Крайо- вий кут змочу- вання водою, град.	Мікро- твердість, кПа	Адге- зія, бал
	час перебування у воді, діб							
	1	5	10	20	30			
Крейда МТД								
–	1,01	2,10	3,38	3,68	3,80	90/83*	1,20/1,12*	1/2*
Метилсиліконат натрію	0,68	0,90	1,49	1,60	1,65	93/92	1,78/1,71	1/1
Метилсиліконат калію	0,80	1,30	1,72	1,80	1,83	92/90	1,50/1,43	1/1
Поліметилгідрид- силоксан	0,50	0,85	1,32	1,55	1,60	95/94	1,86/1,80	1/1
Крейда ММС-2								
–	0,92	1,94	3,21	3,52	3,74	91/85	1,25/1,15	1/2
Метилсиліконат натрію	0,64	1,03	1,39	1,53	1,61	94/93	1,84/1,78	1/1
Метилсиліконат калію	0,75	1,12	1,46	1,74	1,79	93/91	1,57/1,50	1/1
Поліметилгідрид- силоксан	0,45	0,78	1,28	1,49	1,53	96/85	1,91/1,85	1/1

Примітка. * – в чисельнику вихідні дані, а в знаменнику після дії води.

Зміна характеру дії води шляхом переходу від статичної до динамічної в режимі дощування супроводжується більш помітним погіршенням властивостей

карбонатвмісних покриттів на підкладці з газобетону. Вибір такого матеріалу зумовлений його високою пористістю та, як наслідок, водопоглинання з одного боку, а також широким розповсюдженням в будівництві з іншого.

Встановлено, що дія рідко-крапельної води супроводжується погіршенням водовідштовхуючих властивостей досліджуваних покриттів (значення Θ зменшується на 9-11 градусів). Адгезія при цьому зменшується від 1 до 2-3 балі залежно від виду кремнійорганічного модифікатора (табл. 5.6).

Таблиця 5.6

Зміна властивостей покриттів на основі модифікованої крейди при дії рідко-крапельної води (підкладка – газобетон)

Модифікатор	Крайовий кут змочування водою, град.	Адгезія, кг/см ²	Мікро-твердість, кПа	Межа міцності при згинанні, МПа**
–	91/80*	1/3*	22,5	1,3
Метилсиліконат натрію	94/84	1/2	18,5	1,8
Метилсиліконат калію	93/82	1/3	21,0	1,6
Поліметилгідридсилоксан	96/87	1/2	16,0	2,0

Примітки:

* В чисельнику наведені дані для вихідних покриттів, а в знаменнику – після дії рідко-крапельної води;

** Після випробувань у зволоженому стані.

На фоні таких змін необхідно відзначити, що запропоновані покриття досить успішно продовжують виконувати свої захисні функції. Доказом являються дані відносно приросту маси та зміни межі міцності при згинанні в зволоженому стані після дощування газобетону зі захисним покриттям. Так, після дощування протягом 32 годин маса газобетону зростає від 16,0 (модифікатор поліметилгідридсилоксан) до 22,5 % (немодифікована крейда). Необхідно

відмітити для порівняння, що водопоглинання вихідного газобетону становить 80 мас. %, а після просочення складами на основі поліметилфенілсилоксану, епоксидної смоли і поліметилметакрилану – в межах 32-45 мас. % [144].

Межа міцності при згинанні відповідно 1 та 2,0-2,2 МПа. Більший ефект зміцнення просочуючими складами в порівнянні з кремнійорганічними крейдовмісними покриттями досягається за рахунок зростання глибини просочення в першому випадку у зв'язку з відсутністю наповнювачів та високими механічними властивостями епоксидної смоли.

Співставлення отриманих даних по дії води в різних режимах (статичний і динамічний) в частині зміни водовідштовхуючих властивостей поверхні покриттів на основі модифікованої осадової крейди та їх адгезії дозволяють констатувати наявність більш інтенсивного розвитку деструкційних процесів для останнього. Значення крайових кутів змочування водою складають 85-93 градуси проти 80-87 відповідно і адгезія 2-3 бали проти 1-2.

Особливістю деструкційної дії сонячної радіації являється наявність ультрафіолетового випромінювання з енергією, достатньою для розриву зв'язків С–С [145]. Тому для оцінки ефективності захисту покриттями були вибрані в якості субстрату поліефірні склопластики.

Відмічено більш суттєве зменшення водовідштовхуючих властивостей досліджуваних покриттів після дії сонячної радіації в порівнянні з рідко – крапельною водою. Значення крайових кутів змочування водою після 45 діб експозиції знаходяться в діапазоні від 86 (поліметилгідридсилоксан) до 72 градусів (немодифікована крейда) (табл. 5.7).

Механічні властивості карбонатвмісних покриттів в процесі дії сонячного випромінювання проявляють порівняно вищу стабільність. Адгезія композицій з модифікованою метилсіліконатами осадовою крейдою зменшується до 2 балів з вихідними наповнювачами. Зниження мікротвердості відповідно складає 0,06-0,10 МПа на фоні значно вищих показників у вихідному стані (1,57-1,91 кПа проти 1,25кПа). Аналогічна закономірність відсвіжується і для міцності на удар (спад становить 0,1-0,2 Н•м).

**Зміна властивостей покриттів на основі модифікованої крейди
при дії сонячної радіації (підкладка – склопластик) ***

Модифікатор	Крайовий кут змочування водою, град.	Адгезія, бал	Приріст маси, %	Міцність на удар, Н•м
–	91/72	1/3	1,25/1,15	3,7/3,5
Метилсиліконат натрію	94/81	1/2	1,84/1,74	4,6/4,4
Метилсиліконат калію	93/78	1/2	1,57/1,50	4,3/4,1
Поліметилгідридсилоксан	96/85	1/1	1,91/1,89	4,3/4,8

Примітка. * – в чисельнику наведені дані для вихідних матеріалів, а в знаменнику – після дії сонячної радіації.

Слід відмітити, що як і при дії води в різних режимах, застосування в якості модифікатора осадової крейди поліалкілгідридсилоксанів має помітні переваги перед алкілсиліконатами натрію і калію.

Випробування розроблених покриттів на сталевих підкладках в більш жорстких умовах, а саме при комплексній дії атмосферних факторів, що окрім відмічених вище включають знакоперемінні зміни температури, вологе середовище та інші, тривалістю 30 циклів підтвердили можливість більш глибокого розвитку деструкційних процесів (табл. 5.8). Тому з метою отримання більш достовірних даних такі іспити були проведені з використанням композицій на основі модифікованих крейд МТД і ММС-2. Такий варіант досліджень дозволить оцінити і вплив структури і фізико-хімічних властивостей останніх на атмосферостійкість.

Стосується це в першу чергу зменшення гідрофобності поверхні захисних покриттів. Значення крайових кутів змочування водою знижуються на 14-20

градусів в залежності від виду модифікатора проти 26-29 градусів у вихідних крейд.
Зміна марок останніх особливого впливу при цьому не проявляє.

Таблиця 5.8

**Зміна властивостей кремнійорганічних покриттів
на основі модифікованої крейди при комплексній дії атмосферних
факторів (підкладка – сталь 3)**

Модифікатор	Стан поверхні, бал	Крайовий кут змочування водою, град.	Зміна маси, %	Адгезія , бал	Мікро- твердість, кПа
Крейда МТД					
–	3	90/61*	1,29	1/3*	1,20/0,72*
Метилсиліконат натрію	2	93/75	0,58	1/2	1,78/1,21
Метилсиліконат калію	2	92/72	0,41	1/3	1,50/1,16
Поліметилгідридсилоксан	1	95/80	0,33	1/2	1,86/1,62
Крейда ММС-2					
–	3	91/65	1,25	1/3	1,25/0,86
Метилсиліконат натрію	2	91/77	0,56	1/2	1,84/1,31
Метилсиліконат калію	2	93/73	0,39	1/3	1,57/1,20
Поліметилгідридсилоксан	1	96/82	0,30	1/2	1,91/1,70

Примітка. * – в чисельнику вихідні дані

Аналогічна ситуація спостерігається і при співставленні інших властивостей покриттів, зокрема адгезії, мікротвердості, зміни маси, а також стану поверхні металу під покриттям після комплексної дії атмосферних факторів.

В останньому випадку, незалежно від виду модифікованої крейди, максимальний захисний ефект (1 бал) зафіксовано при використанні поліметилгідридсилоксану.

Використання вказаного модифікатора характеризується мінімальними зменшеннями мікротвердості покриттів (на 0,21-0,24 кПа проти 0,39-0,48 кПа при використанні немодифікованої крейди) та приростом маси (відповідно 0,20-0,33 проти 1,25-1,29 %). Їх адгезія оцінюється в 2 бали.

Більш детальний аналіз зміни маси в процесі випробувань крейдовмісних покриттів на сталевих підкладках засвідчив наявність аномальних ділянок в інтервалі до 15 циклів випробувань. Для всіх їх видів спостерігається спочатку збільшення маси, а потім зменшення. Найбільш інтенсивно вказані процеси протікають для покриттів з немодифікованою крейдою (рис. 5.3).

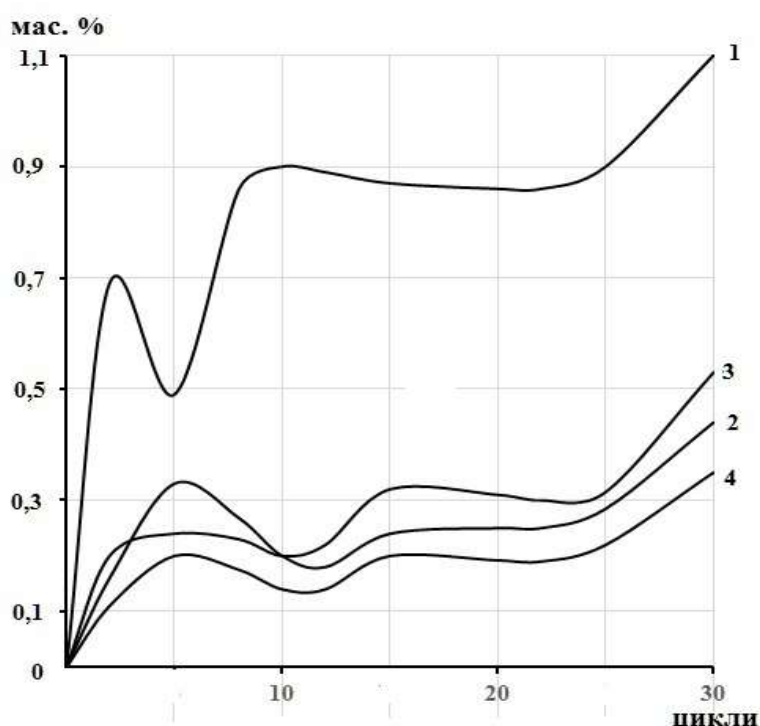


Рис. 5.3 Зміна маси покриттів на основі модифікованої крейди при комплексній дії атмосферних факторів: 1 – без модифікатора; 2 – метилсиліконат натрію; 3 – метилсиліконат калію; 4 – поліметилгідридсилоксан

Після 25 циклів випробувань відбувається збільшення маси для всіх покриттів. Різниця залежить тільки від виду кремнійорганічного модифікатора і характеризується закономірностями, визначеними вище.

Серед деструктивних факторів довкілля особливе місце належить мікроскопічним грибам. Особливість їх дії полягає в поєднанні та одночасному

протіканні процесів руйнування за різними механізмами. З одного боку це використання мікроорганізмами пошкоджуваних матеріалів в якості джерела харчування. Одночасно можлива деструкційна дія їх продуктів життєдіяльності, що мають кислий характер, механічна руйнація за рахунок проростання і розвитку самих грибів та додаткова сорбція вологи в різному агрегатному стані. Остання являється обов'язковим фактором для інтенсивного розвитку мікроорганізмів.

Дія всіх відмічених факторів може спричиняти зміни як властивостей поверхні покриттів, так і структури. Візуальна оцінка засвідчила, що в залежності від виду кремнійорганічного модифікатора грибостійкість покриттів становить від 1 (поліметилгідридсилоксан) до 3 (метилсиліконат калію і крейда немодифікована) балів (табл. 5.9).

Таблиця 5.9

**Зміна властивостей покриттів на основі модифікованої крейди
під дією мікроорганізмів (підкладка – цегла керамічна)**

Модифікатор	Грибо- стійкість, бал	Крайовий кут змочування водою, град.	Збільшення маси, %	Мікро- твердість, кПа
–	3	90/83*	1,13	1,12/1,02*
Метилсиліконат натрію	2	94/90	0,43	1,86/1,63
Метилсиліконат калію	3	93/86	0,64	1,59/1,32
Поліметилгідридсилоксан	1	96/82	0,24	1,95/1,78

Примітка. * – в чисельнику наведені дані для вихідних матеріалів, а в знаменнику – після випробувань.

В аналогічній послідовності відбувається і зменшення гідрофобності поверхні. Відповідно значення крайових кутів змочування водою зменшуються на 4 та 7 градусів (осадова крейда без модифікатора).

Подібна ситуація зафіксована і по збільшенню маси. Її мінімум складає 0,24 % проти 1,13 % в контролі.

Стосовно зміни мікротвердості досліджуваних покриттів в процесі дії мікроскопічних грибів необхідно відмітити відносно її нижче значення (0,10 кПа) при використанні немодифікованої крейди у порівнянні з 0,17-0,27 кПа для модифікованої. Всі ці дані фіксуються на початкових показниках відповідно 1,12 та 1,59-1,95 кПа. Поясненням такої аномалії може бути протікання процесів взаємодії кислих продуктів метаболізму мікроскопічних грибів з компонентами луговмісних модифікаторів.

Таким чином, представлені матеріали дозволяють дати кількісну оцінку стійкості кремнійорганічних покриттів на основі модифікованої осадової крейди до роздільної дії основних деструктивних атмосферних факторів (води в статичному і динамічному режимах, сонячної радіації, мікроскопічних грибів). Отримані також дані відносно ступеню впливу сумісної дії вологи, сонячного випромінювання в поєднанні зі знакоперемінними температурними коливаннями. Окрім відмічених особливостей у виборі деструктивних ефектів для більш повної та об'єктивної оцінки їх дії використовувались підкладки різної хімічної природи з мінімальною стійкістю в кожному конкретному варіанті випробувань.

Достовірність отриманих результатів досягнута і за рахунок вибору різнопланових параметрів в якості функції відклику. Це стосується як оцінки гідрофобності поверхні розроблених покриттів, так і адгезії, твердості, адсорбційних властивостей тощо.

Порівняльна оцінка зміни перерахованих параметрів кремнійорганічних покриттів на основі модифікованої осадової крейди в ході випробувань дозволяють однозначно констатувати, що по ефективності застосування досліджувані поверхнево-активні речовини можливо представити наступним чином: поліметилгідридсилоксан > метилсиліконат натрію > метилсиліконат калію. Вид осадової крейди при цьому суттєвого значення не має.

5.3 Оцінка стійкості покриттів з модифікованою осадовою крейдою в процесі експлуатації

Ефективне використання кремнійорганічних покриттів, наповнених модифікованою осадовою крейдою, в якості оздоблювальних матеріалів можливе тільки при наявності достовірної інформації відносно стабільності їх основних властивостей в процесі експлуатації. Наявність таких даних разом з відомостями відносно стійкості останніх дозволяє об'єктивно визначитись зі сферами застосування таких покриттів.

Важливе значення при цьому належить і вибору підкладок для проведення достовірних випробувань. Тому, як і у попередньому випадку при тестуванні дії атмосферних факторів, вибиралось таке їх поєднання з досліджуваним покриттям, коли можливо було б очікувати максимальний розвиток рівня деструкційних процесів в ході впливу конкретних чинників, пов'язаних із застосуванням цих матеріалів.

З метою об'єктивної оцінки ефективності застосування розроблених покриттів були вибрані найрізноманітніші умови для проведення випробувань при одночасному контролі рівня самих різних їх властивостей.

Показано, що при дії механічних навантажень на прикладі вібрації (умови наближені до процесів транспортування) суттєвого погіршення покриттів на підкладці сталь 3 не відбувається (табл. 5.10).

Крайові кути змочування поверхні водою зменшуються на 2-3 градуси, адгезія максимум на 1 бал, мікротвердість – на 0,05-0,07 кПа, міцність на удар 0,1-0,2 Н•м.

За рівнем перерахованих показників у вихідному стані і після дії вібрації найбільш ефективно застосування в складі поліметилфенілсилоксанових покриттів осадової крейди, модифікованої поліметилгідридсилоксаном.

Збільшення енергії дії експлуатаційного чинника, зокрема при переході від вібрації до γ -опромінення, супроводжується суттєвою зміною властивостей як самих покриттів, так і бетону на портландцементі, для захисту якого вони застосовані (табл. 5.11).

**Зміна властивостей покриттів на основі модифікованої крейди
при дії вібрації (підкладка – сталь 3) ***

Модифікатор	Крайовий кут змочування водою, град.	Адгезія, кг/см ²	Мікро-твердість, кПа	Міцність на удар, Н•м
–	91/89	1/2	1,25/1,20	3,7/3,6
Метилсиліконат натрію	84/92	1/1	1,84/1,74	4,6/4,4
Метилсиліконат калію	93/90	1/2	1,57/1,50	4,3/4,1
Поліметилгідридсилоксан	96/94	1/1	1,91/1,85	4,9/4,7

Примітка. * – в чисельнику наведені дані для вихідних матеріалів, а в знаменнику – після дії вібрації.

**Зміна властивостей бетону з покриттями на основі модифікованої
крейди після дії γ -опромінення (доза $6,0 \cdot 10^7$ Дж/кг)**

Модифікатор	Водопоглинання, мас. %	Межа міцності при стисканні, МПа
–	2,8/3,4*	50,0/44,0*
Метилсиліконат натрію	0,6/0,8	59,6/57,3
Метилсиліконат калію	0,8/1,2	56,4/53,0
Поліметилгідридсилоксан	0,2/0,4	61,0/57,5

Примітка. * – в чисельнику наведені дані для вихідних матеріалів, а в знаменнику – після дії γ -опромінення.

Водопоглинання бетону з покриттям складає після дії γ -променів дозою $6,0 \cdot 10^7$ Дж/кг 0,4-1,2 мас. % проти 3,4 мас. % в контролі. Тобто збільшується на

0,2-0,4 мас. % у порівнянні з 0,6 мас. % при використанні осадової крейди без модифікування.

Зменшення межі міцності при стисканні в результаті опромінення складає 2,3-3,4 МПа при використанні покриттів з модифікованою крейдою на фоні 6,0 МПа для вихідної.

Слід відмітити, що зміцнююча дія кремнійорганічних покриттів з обробленою крейдою проявляється як для бетону у вихідному стані (різниця значень межі міцності при стисканні складає 6,4-11,0 МПа), так і особливо після опромінення (різниця 3,0-14,5 МПа).

Ефективність кремнійорганічних ПАР, як і у попередніх випадках, може бути оцінена за допомогою ряду, що характеризується вже відомими закономірностями.

Особливий інтерес представляє використання покриттів з карбонатними наповнювачами для антикорозійного захисту. Зумовлено це тим, що останні здатні до електрохімічного гальмування процесів корозії чорних металів [146].

Результати тривалих випробувань розроблених покриттів з використанням осадових крейд МТД та ММС-2 у тривідсотковому розчині хлориду натрію являються підтвердженням цьому (табл. 5.12).

Встановлено, що вид останніх практично не впливає на характер зміни граничного корозійного струму. При збільшенні терміну експозиції з 3 до 30 діб його величина зростає від 0,082-0,087 до 0,200-0,210 мА/см². Модифікування осадової крейди силоксаном особливо ефективно сприяє гальмуванню корозійних процесів в перші три доби. Зниження по величинам граничного корозійного струму при цьому різняться в 5,8-16,4 рази в залежності від виду останніх. Після 10 діб експозиції ця різниця значно зменшується (до рівня 1,1-2,0 разів), а після 30 діб дещо збільшується (до рівня 1,4-2,5 разів). Зафіксоване явище напевно можливо зумовлено вже згаданою інгібіруючою дією карбонатів кальцію.

Стосовно ефективності застосування кремнійорганічних модифікаторів в гальмуванні процесів корозії за величиною $J_{\text{гран}}$ слід відмітити справедливість їх розташування наступним чином: поліметилгідридсилоксан > метилсиліконат натрію > метилсиліконат калію.

**Корозійна стійкість кремнійорганічних захисних покриттів
на основі модифікованої осадової крейди**

Модифікатор	J гран. (мА/см ²) після витримки в 3%- ному розчині NaCa, діб				Крайовий кут змочування водою, град.
	3	10	20	30	
Крейда МТД					
–	0,087	0,134	0,151	0,210	90/60*
Метилсиліконат натрію	0,011	0,115	0,140	0,146	94/75
Метилсиліконат калію	0,015	0,125	0,142	0,155	93/71
Поліметилгідридсилоксан	0,006	0,065	0,077	0,084	96/82
Крейда ММС-2					
–	0,082	0,127	0,145	0,200	91/65
Метилсиліконат натрію	0,010	0,109	0,129	0,142	94/77
Метилсиліконат калію	0,013	0,120	0,135	0,150	93/73
Поліметилгідридсилоксан	0,005	0,060	0,070	0,079	96/84

Примітка. * – в чисельнику наведені дані для вихідного покриття, а в знаменнику – після 30 діб випробувань.

Відмічений порядок розташування ПАР підтверджується і даними по зміні гідрофобності поверхні покриттів після 30 діб випробування. Зменшення значень крайових кутів змочування водою складає 30-34 градуси при використанні немодифікованих наповнювачів.

Застосування кремнійорганічних модифікаторів дозволяє зменшити цю різницю до рівня 12-22 градуси в залежності від складу останніх. Вид карбонатного

наповнювача практично не впливає на розвиток процесів змочування поверхні кремнійорганічних покриттів після експозиції в розчині хлориду натрію.

Збільшення концентрації іонів хлору в корозійно-активному середовищі і заміна катіону Na^+ на H^+ при використанні в якості останнього 10 %-ного розчину соляної кислоти супроводжується більш інтенсивним розвитком деструкційних процесів (табл. 5.13).

Відмічено, що введення осадової крейди до складу поліметилфенілсилоксану помітно знижує граничний корозійний струм (з 0,069 до 0,058 mA/cm^2). Після 24 годин експозиції ще більший ефект гальмування досягається при використанні модифікованої осадової крейди. В залежності від складу кремнійорганічних ПАР значення $J_{\text{гран}}$ Можуть бути зменшені ще додатково на 0,014-0,018 mA/cm^2 .

Співставлення експериментальних даних відносно ефективності застосування осадових крейд для сповільнення розвитку процесів корозії в розчинах хлориду натрію і соляної кислоти дає підстави стверджувати про їх меншу активність в останньому випадку. Пояснюється це в першу чергу низькою хімічною стійкістю CaCO_3 по відношенню до HCl .

Пасивування поверхні осадової крейди шляхом суміщення поліметилфенілсилоксаном, а також додаткового їх модифікування силоксаном дозволяє підвищити стійкість покриттів до дії розчинів соляної кислоти. Проте попередити корозійні процеси на межі розділу покриття–метал можливо лише при застосуванні в якості модифікаторів метилсиліконату натрію та поліметилгідридсилоксану. В інших випадках можливий розвиток корозії на 5-20 % поверхні металу.

Разом з отриманими даними по експлуатаційній надійності наповнених модифікованою осадовою крейдою поліметилфенілсилоксану в частині конкретного деструкуючого чинника значний інтерес представляє кількісна оцінка рівня стабільності основних фізико-хімічних властивостей самих захисних покриттів в результаті безпосереднього старіння. Відомо, що цей процес визначається багатьма факторами і може суттєвим чином впливати на експлуатаційну надійність композиційних матеріалів [147].

**Корозійна стійкість плівки ПМФС і покриттів на основі модифікованої
крейди у розчині HCl (10 %, тривалість експозиції 24 год)**

Покриття	$J_{\text{гран.}}$ мН/см ²	Зовнішній вигляд покриття і підкладки
ПМФС	0,069	Плівка без зміни Корозія металу на 20 % поверхні
ПМФС + крейда	0,058	Плівка без зміни Корозія металу на 10 % поверхні
ПМФС + крейда, модифікована метилсиліконатом натрію	0,050	Плівка і метал без зміни
ПМФС + крейда, модифікована метилсиліконатом калію	0,054	Плівка без зміни Точкові сліди корозії на 5 % поверхні
ПМФС + крейда, модифікована поліметилгідридсилоксаном	0,040	Плівка і метал без зміни

Тому з метою кількісної оцінки внеску деструктивної дії в процесі старіння було досліджено особливості протікання останніх шляхом теплового зістарювання наповнених модифікованою осадовою крейдою поліметилфенілсилоксанових покриттів на підкладках з керамічної цегли. Вибір такого субстрату зумовлений високою стабільністю його фізико-хімічних властивостей в процесі експлуатації та, як наслідок, мінімальним впливом на розвиток процесів старіння в самих захисних покриттях [148].

В процесі штучного теплового старіння, що відповідають термінам експлуатації покриттів протягом п'яти і десяти років, зафіксовано незворотні зміни їх властивостей (табл. 5.14).

Стосується це в першу чергу відчутної гідрофілізації поверхні покриттів на керамічних підкладках. Якщо у вихідному стані різниця в значеннях крайових кутів змочування водою поверхні складала 52-57 градусів в залежності від складу

кремнійорганічного модифікатора між захищеною та незахищеною цеглою та після старіння, що еквівалентно п'яти рокам експлуатації, вона складає 49-54, а після 10 років 43-51 градуси. Слід відмітити, що практично всі досліджувані покриття втрачають гідрофільність на першому етапі випробувань тепловим старінням.

Таблиця 5.14

Зміна властивостей покриттів на основі модифікованої осадової крейди в процесі штучного старіння (підкладка – керамічна цегла)

Модифікатор	Крайовий кут змочування водою, град.	Адгезія, кг/см ²	Мікро-твердість, кПа	Міцність на удар, н•м
Цегла без покриття	39*/36**/35***	–	–	–
–	91/85/78	2/3/3	1,25/1,15/1,04	3,7/3,4/3,0
Метилсиліконат натрію	94/88/81	1/2/3	1,84/1,75/1,63	4,6/4,3/3,9
Метилсиліконат калію	93/86/79	1/2/3	1,51/1,46/1,33	4,3/4,0/3,6
Поліметилгідрид-силоксан	96/90/86	1/2/2	1,91/1,82/1,70	4,9/4,6/4,2

Примітки:

* Вихідний матеріал;

** Після 5 років;

*** Після 10 років.

Більш детальний аналіз відмінностей в процесах змочування поверхонь водою показав, що мінімальне значення крайових кутів спостерігається для вихідної цегли (до 4 градусів на фоні 39 градусів для контролю). Для кремнійорганічних покриттів цей показник коливається в межах 10-14 градусів, залежно від виду модифікатора, на базі 91-96 градусів в контролі.

Серед фізико-механічних властивостей розроблених покриттів на керамічних поверхнях в процесі старіння найбільш відчутно змінюється адгезія. Кількісна її оцінка зменшується від 1 до 3 балів. Виключення спостерігається тільки у випадку застосування поліметилгідридсилоксану (2 бали).

Зменшення мікротвердості всіх покриттів в процесі випробувань знаходиться в межах 0,21-0,24 кПа. Вид модифікатора відчутно впливає на її рівень для вихідних матеріалів (1,57-1,91 кПа при використанні модифікованих наповнювачів проти 1,25 кПа в контролі) та забезпечує збереження позитивного ефекту в процесі штучного теплового старіння.

Аналогічна картина спостерігається і при зміні в ході випробувань міцності на удар. Її зменшення складає 0,7 Н•м незалежно від виду наповнювача на фоні 3,7-4,9 Н•м в контролі. Позитивний вплив модифікаторів оцінюється в 0,6-1,2 Н•м, причому ця перевага зберігається і в процесі теплового старіння. Стосовно диференціації впливу модифікаторів слід відмітити перевагу при використанні поліметилгідридсилоксану.

Таким чином, в результаті проведених досліджень отримані дані відносно експлуатаційної надійності розроблених покриттів при дії вібрації, γ -випромінювання, корозійно активних середовищ (3%-ний розчин NaCl і 10%-ний розчин HCl) на підкладках, найменш стійких по відношенню до відмічених факторів. Оцінено також вплив фактору старіння покриттів шляхом моделювання вказаного процесу в тепловологих умовах згідно загальноприйнятих положень щодо його прискорення.

5.4 Висновки до розділу 5

1. Уточнено склад захисних покриттів (співвідношення модифікована осадова крейда : ПМФС на рівні 65 : 35 мас. %), за даними по адгезії до різних підкладок, пластичної міцності оцінено вплив модифікаторів на технологічні властивості композицій (робоча в'язкість 18-23 сек, сухий залишок 53-68 мас.%, покрівельна здатність 130-150 г/м², міцність до згину – 1 мм).

2. Показано позитивний вплив кремнійорганічних модифікаторів на процеси формування структури захисних покриттів на поверхні металів (сталь 3, сплав АМГ) в частині збільшення дифузії до кремнію та кальцію (на 1-6 мкм) та зменшення внутрішніх напруг на 2,0-3,5 МПа. Наведена кількісна оцінка експлуатаційних властивостей розроблених покриттів: адгезія 38,9-50,3 кг/см² проти 20,1-20,4 при застосуванні немодифікованих крейд; мікротвердість 1,50-1,91 кПа проти 1,20-1,28; крайовий кут змочування водою 92-96 ° проти 90-91 °; міцність на удар 4,3-4,9 н•м проти 3,6-3,7. Проведена оптимізація складу захисних композицій.

3. Дано оцінку залишкової захисної здатності оптимізованих складів розроблених покриттів після дії атмосферних факторів: води (30 діб за крайовим кутом змочування, мікротвердість та адгезія до сталі), рідко-крапельної води (підкладка – газобетон, крайовий кут змочування, адгезія, зміна маси, міцність); сонячної радіації (підкладка – склопластик, крайовий кут змочування водою, адгезія, мікротвердість, міцність при ударі); комплексної дії атмосферних факторів (підкладка – сталь 3, стан поверхні, крайовий кут змочування поверхні водою, зміна маси, адгезія, мікротвердість) та дії мікроорганізмів (підкладка – цегла керамічна, грибостійкість, крайовий кут змочування водою, зміна маси, мікротвердість).

4. Зі врахуванням особливостей потенційно можливих варіантів експлуатації кремнійорганічних покриттів на основі модифікованої осадової крейди вибрані найбільш показові деструктивні чинники та відповідні підкладки.

Кількісно оцінено стійкість розроблених покриттів на різні підкладки за таким показником, як: крайовий кут змочування, адгезія, мікротвердість, міцність на удар (дія вібрації, штучне старіння); водопоглинаюча міцність (γ-опромінення); граничний струм (корозійноактивні середовища). Підтверджено функціональність застосування модифікованої осадової крейди.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальну науково-технічну проблему розробки ефективних кремнійорганічних захисних покриттів з використанням вітчизняної модифікованої осадової крейди.

1. З використанням незалежних методів фізико-хімічного аналізу проведено комплексну оцінку вітчизняних осадових крейд різних регіонів України в частині ефективності їх застосування для наповнення лакофарбових матеріалів (хімічний і мінералогічний склад, вміст води та органічної складової, дисперсність і питома поверхня, її енергетичний стан) у порівнянні з турецькими кальцитами.

2. Встановлено, що осадова крейда характеризується великою однорідністю хімічного складу (вміст СаО коливається в межах 53,4 – 55,0 мас.%) та містить модифікації СаСО₃: кальцит, доломітизований кальцит і арагоніт. Дисперсність їх вища у порівнянні з турецькими кальцитами (вміст тонкодисперсних фракцій до 96,3 мас.%, а питома поверхня по БЕТ більша до 2 м²/г). Змочуваність при натіканні водою крейд не поступається мармуру, тоді як ксилолом може бути більшою в 1,6 і умовного тангенса кута діелектричних втрат в 2,2 рази.

3. Запропоновано з метою цільової зміни фізико-хімічних властивостей крейди та максимальної її адаптації до вимог в частині ефективних наповнювачів кремнійорганічних захисних покриттів здійснювати їх механоактивацію в присутності силосанів з групами ≡Si-OK, ≡Si-ONa, ≡Si-H. встановлено, що їх оптимальні концентрації складають 0,2 – 0,4 мас. %, ефективність застосування зростає в ряду: поліметилгідридсилосан > метилсиліконат калію > метилсиліконат натрію. Змочуваність водою може зменшуватись більш ніж у 8 разів. Відмічено каталізуючий вплив модифікаторів на процеси поліморфних перетворень.

4. Виявлено позитивний вплив силосанів-модифікаторів на процеси взаємодії осадової крейди з поліметилфенілсилосаном на етапі суміщення. Адсорбція плівкоутворювання збільшується до 25 мас. %, знижуються напруги зсуву (до 2,5 разів) і в'язкість, має місце більш повний розвиток процесів структуроутворення на стадіях гомогенізації (до 30 %) та конденсації.

Сформульовано технічні вимоги до технологічного процесу отримання композицій для захисних покриттів.

5. Розроблено оптимальний склад кремнійорганічних покриттів на основі модифікованої крейди і поліметилфенілсилоксана з технологічними параметрами на рівні: робоча в'язкість по ВЗ-246 – 18 ... 23 сек., сухий залишок 53 ... 68 мас. %, покривельна здатність 130 ... 150 г/м², міцність да згину – 1 мн. Виявлено позитивний вплив кремнійорганічних модифікаторів в частині формування конденсаційної структури покриттів на поверхні металів (сталь 3, сплав АМГ) за рахунок збільшення дифузії іонів кремнію та кальцію на 1 – 6 мкм та зниження внутрішніх напруг на 2,0 – 3,5 МПа.

6. Встановлено, що за ступенем підвищення стійкості покриттів на основі модифікованої крейди силоксани розміщуються в ряду: поліметилгідридсилоксан > метилсиліконат натрію > метилсиліконат калію. Вид осадової крейди суттєвого значення не має. Їх деструкція носить переважно поверхневий характер, про що свідчить найбільш відчутне зростання змочуваності водою (до 20° при комплексній дії атмосферних факторів).

7. Дана кількісна оцінка захисту (крайовий кут змочування водою, адгезія, мікротвердість, міцність) розробленими покриттями різних матеріалів (сталь, бетон, керамічна цегла) від дії широкого спектру деструктивних чинників в процесі експлуатації (вібрація, ударні навантаження, корозійні середовища (NaCl, HCl), γ -випромінювання, тепловологе старіння).

8. Випущено дослідну партію покриття для сталі на основі модифікованої крейди об'ємом 10 т. Розроблено технологічний регламент на виробництво кремнійорганічних композицій та проект технічних умов.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Knotkova D., Kreislova K. Environmental Deterioration of Materials. Corrosivity of atmospheres – derivation and use of information : monograph. Prague : SVUOM, 2007. P. 73–105.
2. Greenfield D., Scantlebury D. The protective action of organic coatings on steel. *Journal of Corrosion Science and Engineering*, 2000. Vol. 3.
3. Mohseni M., Ramezanzadeh B., Yari H. New Trends and Developments in Automotive Industry. Effects of environmental conditions on degradation of automotive coatings : monograph. InTech, 2011. С. 267–296.
4. Tarakanov O. G., Nevskji L. V., Beljakov V. K. Photodestruction and photooxidative destruction of polyurethanes. *Wiley Periodicals*, 1968. Vol. 23, No. 1. P. 193–199.
5. Properties of atoms, radicals, and bonds : веб-сайт. URL: <https://labs.chem.ucsb.edu/zakarian/armen/11---bonddissociationenergy.pdf>
6. Wright B. C. Failure of Polymer Products Due to Thermo-oxidation : report. iSmithers Rapra Publishing, 2001. Vol. 11. 132 p.
7. Schnabel W. Polymer Degradation – Principles and Practical Applications : monograph. New York : MacMillan, 1982. Vol. 11, №. 9. 227 p.
8. Yousif E., Haddad R. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *Springerplus*, 2013. Vol. 2. 398 p. DOI: <https://doi.org/10.1186/2193-1801-2-398>.
9. Emanuel N. M. Thermo-oxidative ageing of polymers. *Polymer Science U.S.S.R.*, 1985. Vol. 27, No. 7. P. 1505–1525. DOI: [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(85\)90340-5](https://doi.org/10.1016/0032-3950(85)90340-5).
10. Photochemical Reactions in Heterochain Polymers / Niyazi F. et al., editor F. Niyazi : monograph. New York : Nova Publishers, 2008. 185 p.
11. The effect of ozone on polymer degradation in Polymer Core Composite Conductors / Middleton J. et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2013. Vol. 98, №. 1. P. 436–445. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.08.018>.

12. Lampman S. Characterization and Failure Analysis of Plastics. ASM International, 2003. 485 p.
13. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press, 1953. 672 p.
14. Walsh R. Bond dissociation energy values in silicon-containing compounds and some of their implications. Accounts of Chemical Research, 1981. Vol. 14, №. 8. P. 246–252. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar00068a004>.
15. Mechanism of ultraviolet degradation and stabilization in plastics / Deanin R. D. et al. Polymer engineering and science, 1970. Vol. 10, №. 4. P. 228–234. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.760100408>.
16. Cracks, microcracks and fracture in polymer structures: Formation, detection, autonomic repair / Awaja F. et al. Progress in Materials Science, 2016. Vol. 83. P. 536–573. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.07.007>.
17. Перспективы использования кремнийорганических полимеров при создании современных материалов и покрытий различных назначений / Краев И. Д. и др. Электронный научный журнал "ТРУДЫ ВИАМ", 2017. №. 12. DOI: <https://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-12-5-5>.
18. Mark J. E., Schaefer D. W., Lin G. The Polysiloxanes : monograph. Oxford : Oxford University Press, 2015. 296 p.
19. The Mechanisms of Hydrophobic Recovery of Polydimethylsiloxane Elastomers Exposed to Partial Electrical Discharges / Kim J. et al. Journal of Colloid and Interface Science, 2001. Vol. 244. P. 200–207. DOI: <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7909>.
20. Bodas D., Rauch J. Y., Khan-Malek C. Surface modification and aging studies of addition-curing silicone rubbers by oxygen plasma. European Polymer Journal, 2008. Vol. 44. P. 2130–2139.
21. Evaluation of cross-linking after accelerated photo-ageing of silicone rubber / Kim J. et al. Polymer International, 2004. Vol. 53, №. 2. P. 163–168. DOI: <https://doi.org/10.1002/pi.1329>.

22. Heiner J., Stenberg B., Persson M. Crosslinking of siloxane elastomers. *Polymer Testing*, 2003. Vol. 22, №. 3. P. 253–257. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(02\)00081-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(02)00081-8).
23. Композиция для защитного покрытия: пат. WO 2004/106446 A1: МПК7 C09D 183/04; заявл. 23.12.03; опубл. 09.12.04, 14 с.
24. Мережко Н. В. Властивості та структура наповнених кремнійорганічних покриттів : Монографія. Москва : Київ. держ. торг.-екон. ун-т, 2000. 257 с.
25. Mittal R. N. *Silanes and Other Coupling Agents : monograph*. BRILL, 2009. Vol 5. 348 p.
26. Бондаренко Є. А. Кремійорганічні захисно-декоративні покриття на основі каоліну : автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Національний технічний ун-т України "Київський політехнічний ін-т". Київ, 2003. 18 с.
27. Композиция для защитного покрытия (варианты): пат. RU2002107213A: МПК7 C09D183/04; C09D5/00; № 2002107213; заявл. 13.03.02; опубл. 27.09.03.
28. Zhang W., Yang M. J., Study on siloxane-acrylic aqueous dispersions for use in exterior decorative coatings. *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, 2005. Vol. 88, №. 2. P. 107–111. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02699541>.
29. Function and performance of silicone copolymer (VI). Synthesis and novel solution behavior of water-soluble polysiloxanes with different hydrophiles / Kuo P. L. et al. *Colloid and Polymer Science*, 2001. Vol. 279, №. 3. P. 286–291. DOI: <https://doi.org/10.1007/s003960000448>.
30. Organo siloxane-alkyd resin coating compositions: пат. US3015637 (A): МПК C08G63/91; C08G77/445; C09D167/00; № US19590802284 19590327; опубл. 02.01.1962. 3 с.
31. Corrosion resistance of new epoxy–siloxane hybrid coatings. A laboratory study / Diaz I. et al. *Progress in Organic Coatings*, 2010. Vol. 69, №. 3. P. 278–286. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.06.007>.

32. Зарубина Л. П. Защита зданий, сооружений, конструкций и оборудования от коррозии. Биологическая защита. Материалы, технологии, инструменты и оборудование : монография. Инфра-Инженерия, 2015. 225 с.
33. Aqueous dispersions of siloxane-acrylic/styrene copolymers for use in coatings — preliminary investigations / Kozakiewicz J. et al. *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, 2001. Vol. 84, №. 4. P. 301–307. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02700412>.
34. Witucki G. L., The evolution of silicon-based technology in coatings. Dow Corning Corporation. 10 p.
35. Zhu Q., Shengyu F., Zhang C. Synthesis and thermal properties of polyurethane–polysiloxane crosslinked polymer networks. *Journal of applied polymer science*, 2003. Vol. 90, №. 1. P. 310–315. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.12790>.
36. Planes E., Chazeau L., Vigier G., Stuhldreier T. Influence of silica fillers on the ageing by gamma radiation of EDPM nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 2010. Vol. 70, №. 10. P. 1530–1536. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.05.010>.
37. Tomer N. S. Evaluation et amélioration du comportement à long terme d'élastomères pour une application isolateur électrique: these. ... docteur d'universite : Ecole doctorale des sciences fondamentales. Français, 2006. 187 с.
38. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров : монография. Москва : Химия, 1977. 304 с.
39. Кац Г. С., Милевски Д. В. Наполнители для полимерных композиционных материалов : справочное пособие. Москва : Химия, 1981. 736 с.
40. Дринберг А. С., Ицко Э. Ф., Калинская Т. В. Анतिकоррозионные грунтовки : монография. Санкт петербург : ООО "НИПРОИНС ЛКМ и П с ОП", 2006. 168 с.
41. Helium gas permeability of montmorillonite/epoxy nanocomposites / Ogasawara T. et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006. Vol. 37, №. 12. P. 2236–2240. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.02.015>.
42. Superhydrophobic diatomaceous earth: пат. US8216674 (B2): МПК А61F13/00; В05D5/00; № US20070777486 20070713; опубл. 10.07.2012. 9 с.

43. Rothon R. N. Particulate Fillers for Polymers : monograph. iSmithers Rapra Publishing, 2002. Vol 12. 154 p.
44. Караваєв Т. А. Вплив щільності упаковки наповнювачів на експлуатаційні властивості водно-дисперсійних покриттів. Восточно-Европейський журнал передових технологій, 2014. Т. 6, №. 3. С. 47-50.
45. Recent studies of particle packing in organic coatings / Bierwagen G. et al. Progress in Organic Coatings, 1999. Vol. 35, №. 4. P. 1–9. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(98\)00054-X](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(98)00054-X).
46. Günthert P., Hauser P., Radtke V. Effect of pigment particle size on application properties. Coloration Technology, 1989. Vol. 19, №. 1. P. 41–48. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1989.tb03759.x>.
47. Oil absorption in mesoporous silica particles / Filipović R. et al. Processing and Application of Ceramics, 2010. Vol. 4, №. 4. P 265–269.
48. Kalendova A., Veselý D., Kalenda P. A study of the effects of pigments and fillers on the properties of anticorrosive paints. Pigment & Resin Technology, 2006. Vol. 35, №. 2. P. 83–94. DOI: <https://doi.org/10.1108/03699420610652377>
49. Müller B., Poth U. Coatings Formulation. Part I - Paint formulation : monograph. Hanover : Vincentz Network, 2011. P. 60–65.
50. Chaudhury M. K. Interfacial interaction between low-energy surfaces. Materials Science and Engineering, 1996. Vol. 16. P. 97–159.
51. Price G. J., Ansari D. M. Surface modification of calcium carbonates studied by inverse gas chromatography and the effect on mechanical properties of filled polypropylene. Polymer International, 2004. Vol. 53, №. 4. P. 430–438. DOI: <https://doi.org/10.1002/pi.1392>
52. Holysz L., Chibowski E. Surface Free Energy Components of Calcium Carbonate and Their Changes Due to Radiofrequency Electric Field Treatment. Journal of Colloid and Interface Science, 1994. Vol. 164, №. 1. P. 245–251. DOI: <https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1163>
53. Jeong S. B., Yang Y. C., Chae Y. B., Kim B. G. Characteristics of the treated ground calcium carbonate powder with stearic acid using the dry process coating system.

Materials Transactions, 2009. Vol. 50, №. 2. P. 409–414. DOI: <https://doi.org/10.2320/matertrans.MRP2008351>.

54. Сальник В. Г., Свідерський В. А., Черняк Л. П. Властивості поверхні та дисперсність сировинних матеріалів як фактори впливу на структуроутворення та технологічні параметри глинистих систем. НТУ "ХПІ", 2010. №. 2. С. 110–120.

55. Force field and a surface model database for silica to simulate interfacial properties in atomic resolution / Emami F. S. et al. Chemistry of materials, 2014. Vol. 26, №. 8. P. 2647–2658. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm500365c>

56. Wolthers M., Charlet L., Cappellen P. The surface chemistry of divalent metal carbonate minerals; a critical assessment of surface charge and potential data using the charge distribution multi-site ion complexation model. American Journal of Science, 2008. Vol. 308. P. 905–941. DOI: <https://doi.org/10.2475/08.2008.02>

57. Zhou Z., Gunter W. D. The nature of the surface charge of kaolinite. Clays and Clay Minerals, 1992. Vol. 40, №. 3. P. 365–368. DOI: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1992.0400320>

58. Liu X. W., Hu M., Hu Y. H. Chemical composition and surface charge properties of montmorillonite. Journal of Central South University of Technology, 2008. Vol. 15, №. 2. P. 193–197. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11771-008-0037-4>

59. Peter C. A., Robinson S. Wollastonite A Versatile Functional Filler. PCI, 2002. URL: <https://www.pcimag.com/articles/83563-wollastonite-a-versatile-functional-filler>

60. Попов В. N. Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems : monograph. Elsevier, 2015. 792 p.

61. Studies of polymer-filler interactions in filled systems / Karim A. et al. Polymer Preprints, 2001. Vol. 42, №. 2. P. 25–26.

62. Сухарева Л. В., Костовская Е. Н., Гладышев Г. Ю. Карбонатные наполнители для лакокрасочных материалов. Лакокрасочные материалы и их применение, 1988. №. 5. С. 14–16.

63. Домніченко Р., Експлуатаційні властивості епоксидно-акрилових водно-дисперсійних покриттів. Товари і ринки, 2014. №. 1. С. 118–123.

64. Кудеярова, Н. П., Назарова В. В., Рожков В. П. Меловые толщи Белгородской области: состав, структура и свойства. Строительные материалы, 2010. № 8. С. 55–57.
65. Руденко В. П., Вацеба В. Я., Соловей Т. В. Природно-ресурсний потенціал природних регіонів України. Чернівці : Рута, 2001. 268 с.
66. Kukacková A. Using the Si-O strength. European Coatings Journal, 2007. P. 54–62.
67. Pethrick R. A., Ballada A., Zaikov G. E. Handbook of Polymer Research: Monomers, Oligomers, Polymers and Composites : handbook. Nova Publishers, 2007. 459 p.
68. Recent advantages in polysiloxane coatings / Gommans L. H. P. et al. Corrosion Prevention and Control, 2000. Vol. 1. P. 72–82.
69. Миронюк О. В. Фомування щільних тонкошарових структур у системі полімер–алюмосилікат–карбонат : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.06. Київ, 2011. 24 с.
70. Moulin P., Roques H. Zeta potential measurement of calcium carbonate. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. Vol. 261, №. 1. P. 115–126. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00057-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00057-2).
71. Wettability of CaCO₃ surfaces / Orkoula M. et al. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 1999. Vol. 157, №. 2. P. 333-340. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00047-3](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00047-3).
72. Puay Kun S. Effect of contact angles on polydimethylsiloxane (PDMS) microfluidic capillary biosensors, 2012. 73 p. URL: <http://hdl.handle.net/10356/49966>
73. Petiraksakul P. Effect of stearate/stearic acid coating on filled high density polyethylene properties : Doctoral Thesis : Loughborough University. Loughborough, 2000. 313 с.
74. Kulshreshtha A. K., Vasile C. Handbook of Polymer Blends and Composites : handbook. iSmithers Rapra Publishing, 2002. Vol. 1. 558 p.

75. The mechanical properties of the rubber elastic polymer polydimethylsiloxane for sensor applications / Lotters J. C. et al. *Journal of micromechanics and microengineering*, 1997. Vol. 7, №. 3. P. 145–147.
76. ГОСТ 15081-78. Лак КО-08 кремнийорганический термостойкий. Технические условия. [Действующий от 1979-06-30]. Изд. офиц. Москва : Государственный комитет СССР по стандартам, 1978. 6 с.
77. Аршинников Д. І., Свідерський В. А., Нудченко Л. А. Склад, сировина і дисперсність природної крейди родовищ України. Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут», 2016. Т. 1, №. 15. С. 365–368.
78. ТУ 6-02-696-76 Жидкости ГКЖ-10, ГКЖ-11. [Чинний від 1997-01-01]. Вид. офиц. : ЗАО НПК "СОФЕКС", 1997. 27 с.
79. Алентьев А. А., Клетченков И. И., Пашенко А. А. Кремнийорганические гидрофобизаторы : монография. Киев : Государственное издательство технической литературы УССР, 1962. 112 с.
80. Полевич О.В., Чуенко О.В., Цимбал В.О. Вибір рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА) для визначення складу твердих геологічних зразків. Вісник Харківського національного університету, 2013. №. 1049. С. 43–47.
81. ДСТУ 3584.0-97 Матеріали для керамічної промисловості. Загальні вимоги до методів хімічного аналізу. [Чинний від 1998-07-01]. Вид. офиц. Київ : Держспоживстандарт України, 1998. 11 с.
82. Far infrared spectroscopy of carbonate minerals / Brusentsova T. N. et al. *American Mineralogist*, 2010. Vol. 95. P. 1515–1522. DOI: <https://doi.org/10.2138/am.2010.3380>.
83. Huang C. K., Kerr P. F. Infrared study of the carbonate minerals. *American Mineralogist*, 1960. Vol. 45. P. 311–324.
84. Erratum to “Crystallization habit of calcium carbonate in the presence of sodium dodecyl sulfate and/or polypyrrolidone” / Wei H. et al. *Journal of Crystal Growth*, 2004. Vol. 260, №. 3. P. 511–516. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(04\)00121-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(04)00121-6).

85. Kontoyannis C. G., Vagenas N. V. Calcium carbonate phase analysis using XRD and FT-Raman spectroscopy. *Analyst*, 2000. Vol. 125, №. 2. P. 251–255. DOI: <https://doi.org/10.1039/A908609I>
86. Kjellin P. X-ray diffraction and scanning electron microscopy studies of calcium carbonate electrodeposited on a steel surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003. Vol. 212, №. 1. P. 19–26. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00296-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00296-0)
87. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость : монография. Москва : Мир, 1970. 408 с.
88. Никитин Ю. И., Петасюк Г. А. Методы, приборы и результаты определения удельной поверхности алмазных порошков. *Сверхтвердые материалы*, 2008. №. 1. С. 365-368.
89. Дерягин Б. В., Захаваева Н. Н., Талаев М. В. Прибор для определения коэффициента фильтрации и капиллярной пропитки пористых и дисперсных тел : Москва : Акад. наук СССР, 1955. 9 с.
90. Chibowski E., Hołysz L., Szcześ A. Application of Thin-layer Wicking Method for Surface Free Energy Determination. *Surface Innovations*, 2017. Vol. 5, №. 1. P. 9-20. DOI: <https://doi.org/10.1680/jsuin.16.00029>
91. Dang-Vu T., Hupka J. Characterization of porous materials by capillary rise method. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2005. №. 39. P. 47–65.
92. Карякина М. И., Майорова Н. В. Лакокрасочные материалы: технические требования и контроль качества : Справочное пособие. Москва : Химия, 1985. 272 с.
93. ГОСТ 22372-77. Материалы диэлектрические. Метод определения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в диапазоне частот от 100 до $5 \cdot 10^6$ Гц. [Действующий от 1978-01-01]. Изд. офиц. Москва : Государственный комитет СССР по стандартам, 1978. 19 с.
94. ГОСТ 21119.5-75. Красители органические и пигменты неорганические. Метод определения плотности. [Действующий от 1977-01-01]. Изд. офиц. : Издательство стандартов, 1975. 3 с.

95. ISO 787-5:1980 General methods of test for pigments and extenders -- Part 5: Determination of oil absorption value. [Чинний від 1980-03-01]. Вид. офіц. : International Organization for Standardization, 1980. 8 с.
96. Lobo H., Bonilla J. V. Handbook of Plastics Analysis : handbook. CRC Press, 2003. 656 p.
97. Socrates H. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts : monograph. John Wiley & Sons, 2004. 347 p.
98. Vagenas N. V., Gatsouli A., Kontoyannis C. G. Quantitative analysis of synthetic calcium carbonate polymorphs using FT-IR spectroscopy. Talanta, 2003. Vol. 59, №. 4. P. 831–836. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00638-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00638-0)
99. Todor D. N. Thermal Analysis of Minerals : monograph. Abacus Press, 1976. 256 p.
100. Shenoy A. V. Rheology of Filled Polymer Systems : monograph. Springer Science & Business Media, 2013. 476 p.
101. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров : монография. Киев : Наукова думка, 1972. 196 с.
102. ГОСТ 15140-78. Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии. [Действующий от 1979-01-01]. Изд. офиц. : Издательство стандартов, 1979. 10 с.
103. ГОСТ 8420-74 Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости. [Действующий от 1975-01-01]. Изд. офиц. : Министерство химической промышленности СССР, 1975. 6 с.
104. ISO 3251:2008 Paints, varnishes and plastics -- Determination of non-volatile-matter content. [Чинний від 1980-03-01]. Вид. офіц. : International Organization for Standardization, 2008. 7 с.
105. ГОСТ 8784-75. Материалы лакокрасочные. Методы определения укрывистости. [Действующий от 1976-01-01]. Изд. офиц. : Министерство химической промышленности СССР, 1976. 9 с.
106. ГОСТ 6806-73. Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности пленки при изгибе. [Действующий от 1974-07-01]. Изд. офиц. Москва : Государственный комитет СССР по стандартам, 1973. 6 с.

107. ГОСТ 4765-73. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе. [Действующий от 1974-07-01]. Изд. офиц. Москва : Государственный комитет СССР по стандартам, 1973. 5 с.
108. ГОСТ 9.403-80. (СТ СЭВ 5260-85) Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей. [Действующий от 1982-01-01]. Изд. офиц. Москва : Государственный комитет СССР по стандартам, 1980. 6 с.
109. ГОСТ 20.57.406-81. Комплексная система контроля качества. Изделия электронной техники, квантовой электроники и электротехнические. Методы испытаний. [Действующий от 1982-01-01]. Изд. офиц. Москва : Государственный комитет СССР по стандартам, 1981. 131 с.
110. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. [Действующий от 1977-01-01]. Изд. офиц. Москва : Государственный комитет СССР по стандартам, 1976. 33 с.
111. Свидуневич Н. А., Окатова Г. П., Куис Д. В. Материаловедение и технология конструкционных материалов : лабораторный практикум. Минск : Белорусский государственный технологический университет, 2007. С. 26–51.
112. Research on diffusion of Mo substrate atoms into Ti and Cr thin films by secondary ion-ion emission method / Abramenzkov A. D. et al. National Scientific Centre Kharkov Institute of Physics and Technology, 2012. 3 p.
113. Use of Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) to identify fly ash mineral spatial and particulate distribution in epoxy polymer / Ibraheem S. et al. International Journal of Mineral Processing, 2015. Vol. 7, №. 142. P. 139–146.
114. Санжаровський А. Т., Епифанов Г. І. Внутренні напруження в покриттях і експериментальні методи вивчення внутрішніх напружень в полімерних і лакокрасочних покриттях. Высокомолекулярні сполучення, 1960. Т. 2, №. 11. С. 1703–1708.
115. ГОСТ 9.401-91. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость

к воздействию климатических факторов. [Действующий от 1992-06-30]. Изд. офиц. Москва : Издательство стандартов, 1991. 103 с.

116. Методы оценки противокоррозионной эффективности лакокрасочных покрытий / Сороков А. В. и др. Вестник Казанского технологического университета, 2012. Т. 15, №. 24. С. 68–75.

117. Репкин Н. М., Леванова С. В., Дружинина Ю. А. Методы обработки результатов химического эксперимента : учебное пособие. Самара : Самарский государственный технический университет, 2012. 107 с.

118. Kowalski B. R. Chemometrics: Mathematics and Statistics in Chemistry : monograph. Springer Science & Business Media, 1984. 485 p.

119. Onjia A. E. Chemometric Approach to the Experiment Optimization and Data Evaluation in Analytical Chemistry : monograph. Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Institut za nuklearne nauke VINČA, 2017. 143 p.

120. Morse J. W. Treatise on Geochemistry. Formation and Diagenesis of Carbonate Sediments : monograph. Elsevier, 2003. Vol 7. P. 67–85.

121. Reig F. B., Gimeno-Adelantado J. V., Moya Moreno M. C. FTIR Quantitative Analysis of Calcium Carbonate (Calcite) and Silica (Quartz) Mixtures Using the Constant Ratio Method. Application to Geological Samples. Talanta, 2003. Vol. 58, №. 4. P. 811–821. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00372-7](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00372-7)

122. Nasrazadani S., Eureste E. Application of FTIR for Quantitative Lime Analysis : report. University of North Texas, 2008. 60 p.

123. Rapid identification of dolomite using a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR): A fast method for identifying Heinrich events in IODP Site U1308 / Ji J. et al. Marine Geology, 2009. Vol. 258, №. 1. P. 60–68. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2008.11.007>

124. Ghernaout D. The hydrophilic/hydrophobic ratio vs. dissolved organics removal by coagulation – A review. Journal of King Saud University - Science, 2014. Vol. 26, №. 3. P. 169–180. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2013.09.005>

125. Streitberger H. J., Goldschmidt A. BASF Handbook Basics of Coating Technology : handbook. European Coatings, 2018. Vol 3. 828 p.

126. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Paints and Coatings, 4. Pigments, Extenders, and Additives / Köhler K. et al. Wiley-VCH Verlag, 2010. DOI: https://doi.org/10.1002/14356007.o18_o03
127. Pan Boke J. W., Calcium Carbonate Particle Size Effects on Titanium Dioxide Light Scattering in Coatings : masters project report. California Polytechnic State University, 2013. 84 p.
128. Zhou X., She C., Liu H. Effects of Oil Absorption of Mineral on Masterbatch Flowability and Processability of Filled-polymer. 5th International Conference on Education, Management, Information and Medicine, 2015. P. 1155–1158. DOI: <https://doi.org/10.2991/emim-15.2015.217>
129. Morse J. W. The surface chemistry of calcium carbonate minerals in natural waters : overview. Marine Chemistry, 1986. Vol. 20, №. 1. P. 91–112. DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(86\)90068-X](https://doi.org/10.1016/0304-4203(86)90068-X)
130. Kontogeorgis G. M., Kiil S. Introduction to Applied Colloid and Surface Chemistry : monograph. John Wiley & Sons, 2016. 392 p.
131. Arkles B. Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silane Surface Modification : monograph. Gelest Inc., 2011. 81 p.
132. Tracton A. A. Coatings Technology: Fundamentals, Testing, and Processing Techniques : monograph. CRC Press, 2006. 408 p.
133. Dodd J. R. Processes of conversion of aragonite to calcite with examples from the Cretaceous of Texas. Journal of Sedimentary Research, 1966. Vol. 36, №. 3. P. 733–741. DOI: <https://doi.org/10.1306/74D71555-2B21-11D7-8648000102C1865D>
134. Analysis Spectroscopy of the Absorption of Calcium Carbonate on Graphene/Polyurethane Composites Applied Computational Simulation and Artificial Neuronal Networks / Vazquez N. A. R. et al. Journal of Nanomedicine Research, 2016. Vol. 3, №. 4. 7 p.
135. Deer W. A. Rock-forming Minerals: Non-Silicates : monograph. Geological Society of London, 1998. Vol 5B. 383 p.

136. Althoff P. L. Structural refinements of dolomite and a magnesian calcite and implications for dolomite formation in the marine environment. *American Mineralogist*, 1977. Vol. 62. P. 772–783.
137. Effect of solid loading and aggregate size on the rheological behavior of PDMS/Calcium Carbonate suspensions / Behzadfar E. et al. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2009. Vol. 26, №. 4. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-66322009000400010>
138. Mowrer N. R. *Polysiloxanes*. Ameron International Performance Coatings and Finishes, 2003. 11 p.
139. Tomaszewicz P., Wallwork G. R. Iron–Aluminum Alloys: A Review of Their oxidation Behavior. *Reviews on high temperature materials*, 1978. Vol. 4. P. 75–105.
140. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии : учебное пособие. Москва : Высшая школа, 1985. 327 с.
141. Knudsen O. Ø., Forsgren A. *Corrosion Control Through Organic Coatings* : monograph. CRC Press, 2017. 256 p.
142. UV degradation model for polymers and polymer matrix composites / Lu T. et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2018. Vol. 154. P. 203–210. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.06.004>
143. *Polymers for Combating Biocorrosion* / Guo J. et al. *Frontiers in Materials*, 2018. Vol. 5. DOI: <https://doi.org/10.3389/fmats.2018.00010>
144. The influence of water absorption and porosity on the deterioration of cement paste and concrete exposed to elevated temperatures, as in a fire event / Mendes A. et al. *Cement and Concrete Composites*, 2012. Vol. 34, №. 9. P. 1067–1074. DOI: <https://doi.org/10.3389/fmats.2018.00010>
145. Halliwell S. M. *Weathering of Polymers* : monograph. iSmithers Rapra Publishing, 1992. 119 p.
146. Wang F., Devine C. L., Edwards M. A. Effect of Corrosion Inhibitors on In Situ Leak Repair by Precipitation of Calcium Carbonate in Potable Water Pipelines. *Environ Sci Technol*, 2017. Vol. 51, №. 15. P. 8561–8568. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01380>.

147. Popoola A., Olorunniwo O. E., Ige O. O. Corrosion Resistance Through the Application of Anti- Corrosion Coatings, *Developments in Corrosion Protection*. IntechOpen, 2014. P. 241–270. DOI: <https://doi.org/10.5772/57420>.
148. Coating Ability and Corrosion Resistance of Basic Brick with TiO₂ for Rotary Cement Kilns / Ghanbarnezhad S. et al. *Cement and Concrete Composites*, 2012. Vol. 1. P. 63–66. DOI: <https://doi.org/10.12720/jomb.1.1.63-66>.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ АВТОРОМ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у фахових виданнях

1. Аршинніков Д. І. Порівняльний аналіз мінералогічного складу природної крейди родовищ України / **Д. І. Аршинніков**, В. А. Свідерський. // Технологический аудит и резервы производства. – 2015. – №4. – С. 7–11. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні обґрунтованого вибору об'єктів дослідження, відбір та підготовку проб для рентгенофлюорисцентного аналізу, інтерпретації та узагальненні результатів.*

2. Аршинніков Д. І. Дослідження фізико-хімічних властивостей поверхні осадових крейд вітчизняних родовищ / **Д. І. Аршинніков**, В. А. Свідерський. // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2015. – №4. – С. 17–22. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні порівняльного аналізу розвиненості поверхні методами БЕТ та Дерягіна, плануванні експерименту визначення діелектричних властивостей поверхні, здійсненні обробки результатів.*

3. Аршинніков Д. І. Дисперсність і морфологія природної крейди родовищ України / **Д. І. Аршинніков**, В. А. Свідерський. // ScienceRise. – 2015. – №8. – С. 18–21. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні підготовки проб для скануючої електронної мікроскопії, здійсненні інтерпретації одержаних даних, формулюванні узагальнень щодо гранулометричного розподілу матеріалів.*

4. Аршинніков Д. І. Склад, структура і дисперсність природної крейди родовищ України [Текст] / **Д. І. Аршинніков**, В. А. Свідерський, Л. А. Нудченко. // Вісник НТУУ “КПІ”. – Київ, 2016. – №1 (15) – С. 103–107. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні обґрунтованого вибору матеріалів для порівняльного дослідження, здійсненні систематизації зразків, виконання досліджень гранулометричних показників, властивостей поверхні, проведенні систематизації результатів, формулювання критеріїв оцінки властивостей сировини в залежності від родовища.*

5. Investigation of the modification process of natural sedimentary calcite by organosilicon compounds / **D.Arshinnikov**, V. Sviderskiy, O. Myronyuk, D. Baklan. // Технологический аудит и резервы производства. – 2017. – №5. – С. 19–23. *Особистий внесок здобувача полягає у виборі об'єктів дослідження, відборі та підготовці проб для рентгенофлюорисцентного аналізу, інтерпретації та узагальненні результатів.*

Патенти України на корисну модель

1. Патент 113208 України на корисну модель, МПК: C09D 4/00, C09D 5/00, Лакофарбова кремнійорганічна композиція/ Аршинніков Д.І, опубл. 25.01.2017. Бюл. №2. *Особистий внесок здобувача полягає у розробці та експериментальному випробуванні ряду рецептур лакофарбової композиції.*

Тези доповідей в збірках матеріалів конференцій

1. Кремнійорганічні покриття для захисту матеріалів з різним ступенем деформативності / **Д. І.Аршинніков**, В. А. Свідерський, К. В. Осауленко, Н. В. Мережко. // International Scientific and Practical Conference "World Science". – 2015. – №1. – С. 10–15. *Особистий внесок здобувача полягає у виборі модифікаторів для обробки поверхні карбонатних матеріалів, здійсненні експериментальної модифікації в кульових млинах, встановленні методами статичної адсорбції та ефективності модифікації зогляду на взаємодію з кремнійорганічним полімером.*

2. Вплив кремнійорганічних модифікаторів на реологічні властивості в композиціях осадова крейда – поліфенілсилоксан / **Д. І.Аршинніков**, Д.В. Баклан // XI міжнародна науково-технічна web-конференція «Композиційні матеріали». – 2018. – С. 8-11. *Особистий внесок здобувача полягає у плануванні та постановці експерименту з визначення реологічних параметрів дисперсій, здійсненні обробки результатів, визначенні характеристики плинності систем, формулювання висновків та узагальнень до роботи.*

ЗАТВЕРДЖУЮ

Декан ХТФ

КПІ Імені Ігоря Сікорського

Астрелін І.М.



АКТ ВИПУСКУ

Дослідно-промислової партії композиційного лакофарбового матеріалу

Ми, що нижче підписалися директор ДП «КОЛОРАН» ІФХ ім. Л.В. Писаржевського НАН України Казакевич, М.Л. та зав. виробництвом Лапшин В.Г. Склали цей акт про те, що в період з «9» 08 2017 р. по «12» 12 2018 р. на дослідній ділянці ДП «КОЛОРАН» за участю аспіранта КПІ ім. Ігоря Сікорського Аршиннікова Д.І. була виготовлена дослідно-промислова партія композиційних лакофарбових матеріалів. Технологічний процес виробництва композиційного матеріалу був здійснений на обладнанні ДП «КОЛОРАН». Виготовлено 15 тн. розробленої емалі.

При цьому, в якості основних компонентів лакофарбового матеріалу використано наступні компоненти: лак кремнійорганічний КО 08 (поліметилфенілсилоксан), , диоксид титану RGU, крейда ММС-2, продукт ГКЖ 136-157М (поліметилгідридилоксан), розчинник ксилол.

В процесі виготовлення дослідно-промислової партії порушень технологічного режиму не виявлено.

На основі випробувань виготовленого композиційного матеріалу визначені наступні його технологічні та експлуатаційні характеристики:

Характеристика	Значення	Метод випробування
Зовнішній вигляд	Глянсова поверхня без включень	Візуально
В'язкість по ВЗ-4, сек	40	ГОСТ 8420-74*
Час висихання до ступеня 3, год	3	ГОСТ 19007-73
Адгезія до металу, бали не більше	1	ГОСТ 15140-78
Вологопоглинання, мас. %	0.5	ГОСТ 21513-76*
Еластичність на згин, мм	1	ГОСТ 5233-89
Стійкість до удару, кгсм	100	ГОСТ 4765-73
Покрівельна здатність, г/м ²	140	ГОСТ 8784 - 75*

На основі проведених випробувань встановлено: одержане покриття не поступається за технологічними та експлуатаційними властивостями емалям цього класу вітчизняних виробників. Окрім того, вона може бути використана в якості ефективного захисного покриття на мінеральних та металевих субстратах.

Голова комісії: директор ДП «КОЛОРАН» Казакевич М.Л.

Члени комісії: зав. виробництвом Лапшин В.Г.



12.12.2018