

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

**АРШИННИКОВ ДМИТРО ІГОРОВИЧ**

УДК 620.197.6: 667:6

**ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ  
ОСАДОВИХ КРЕЙД ТА ПОЛІМЕТИЛФЕНІЛСИЛОКСАНА**

**05.17.06 – Технологія полімерних і композиційних матеріалів**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Київ – 2019

## **Дисертацією є рукопис**

Робота виконана на кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, професор  
**Свідерський Валентин Анатолійович,**  
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,  
завідувач кафедри хімічної технології композиційних матеріалів

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор  
**Овчаров Валерій Іванович,**  
ДВНЗ «Український державний  
хіміко-технологічний університет»  
професор кафедри хімії та технології  
переробки еластомерів.

кандидат технічних наук,  
**Сова Надія Володимирівна,**  
Київський національний університет  
технологій та дизайну  
доцент кафедри прикладної екології,  
технології полімерів і хімічних волокон

Захист відбудеться «17» жовтня 2019 р. о 14 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.24 у Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37, корп. 21, ауд. 209.

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці ім. Г.І.Денисенка Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», за адресою: 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37.

Автореферат розісланий «\_\_\_» вересня 2019 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 26.002.24,  
к.т.н., доцент

В. В. Глуховський

## **ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ**

**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 – мікрোকристалічну 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 осадові крейди (ОК)), найбільш широко використовуваним наповнювачем в складі лакофарбових матеріалів (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 ОК основних вітчизняних родовищ, оцінку ефективності застосування в якості наповнювачів ЛФМ у порівнянні з їх 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 ОК 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 модифікованих осадових крейд.

Тому питання дослідження особливостей модифікування ОК силосанамі, 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 ОК 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 ОК та широко вживаних наповнювачів із дробленого мармуру та хімічно осадженої крейди в частині інгредієнтів ЛФМ;
- оцінити ефективність регулювання властивостей поверхні ОК 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 зв'язків;
- розробити оптимальні склади кремнійорганічних покриттів на базі модифікованої ОК, 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 ОК 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 ОК 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 ЛФМ (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,  $\gamma$ -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/см<sup>2</sup>, 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 поліметилфенілсилоксаном, 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 138 сторінок. Обсяг основного тексту становить 122 сторінок. Всього в дисертації 29 таблиць, 27 рисунків, об'єм бібліографії 148 джерел, 1 додаток.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

**У вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету і задачі досліджень, показано наукову новизну роботи та перспективу розвитку, практичне значення одержаних результатів.

**У першому розділі** проведено аналітичний огляд інформаційних джерел за темою дисертаційної роботи, розглянуто сучасний стан і проблеми створення захисних покриттів на основі кремнійорганічних полімерів, а також прогнозування їх експлуатаційних властивостей. Проведено аналіз існуючих способів регулювання структури захисних покриттів на основі поліорганосилоксанів. Показано, що вирішальну роль в процесах формування кремнійорганічних покриттів на підкладках різної хімічної природи відіграє характер та ступінь завершеності реакцій взаємодії в системі плівкоутворювач – наповнювач – поверхня субстрату. З цієї позиції проаналізовано особливості впливу карбонатних наповнювачів на структурні та експлуатаційні властивості захисних покриттів. Сформульовано вимоги до основних фізико-хімічних властивостей наповнювачів на основі карбонатів кальцію в частині рівня дисперсності, питомої поверхні та її енергетичного стану і змочуваності, олієємності тощо. Показано, що тільки системний підхід до технології одержання захисних покриттів до технології одержання захисних покриттів такого типу (бар'єрних) забезпечує створення ефективних технологічних процесів і кінцевих продуктів, як того вимагає сталий розвиток сучасної промисловості і технології. Обрано об'єкт і предмет дослідження.

**У другому розділі** наведено основні характеристики об'єктів та охарактеризовано методи дослідження.

Об'єкти дослідження: природня осадові крейди різних регіонів України – ММС-2 Новгород-Сіверське родовище (вир. Новгород-Сіверський ЗБМ), КН-5 (вир. Волчярівський крейдяний кар'єр), АСФ-5Н Березанське родовище (вир. АПП "Надра"), ММС (вир. Слов'янський КВЗ) та КНН (вир. СІС "Сода"), ММС-1, МТД (вир. ТОВ "Сумиагропромбуд"). Порівняння їх основних властивостей проводили з використанням хімічно осадженої крейди (ХОК) (вир. ТОВ "Реактив", Слов'янськ), та кальцитів Оmyacarb (вир. Оmya Minerals. Туреччина), Normcal і Nigcal (вир. Som Calsite, Туреччина).

В якості модифікаторів використовувались метилсиліконат калію – ГЖК 11К (ТУ У 24.6-33444644-008:2009), метилсиліконат натрію ГЖК 11Н (ТУ У 24.6-33444644-008:2009), поліметилгідридсилоксан (ТУ У 24.6-33444644-007:2009), а плівкоутворювача - поліметилфенілсилоксан (ПМФС) КО-08 (ГОСТ 6-02-598-80).

Основні фізико-технічні характеристики карбонатних наповнювачів: дисперсність, питома поверхня за повітропропусканням і БЕТ, адсорбція води та олієємність оцінювали з використанням загальноприйнятих методик.

Змочування при натіканні водою і ксилолом, умовний тангенс кута діелектричних втрат, крайовий кут змочування водою та питома ефективна поверхня по змочуваності при натіканні визначались за оригінальними методиками, що базуються на термодинамічній теорії змочуваності.

Механоактивацію осадової крейди в присутності силоксанів та суміщення з поліметилфенілсилоксаном здійснювали у порцелянових кульових млинах.

Структури осадової крейди та композитів на її основі вивчали на скануючому електронному мікроскопі високої роздільної здатності TESCAN MIRA3 LMV, а хімічний склад – рентгенофлуоресцентним методом (прилад EXPERT 3I, вир. INAM, Україна).

Термографічні дослідження проводили на дериватографі ОД-102 (системи Паулік), рентгенофазові – на дифрактометрі ДРОН-4-0,7, застосовуючи фільтроване  $\text{CuK}_\alpha$  випромінювання (довжина хвилі 0,154 нм). ІЧ-спектри реєстрували на спектрофотометрі Specord IR-75.

Планування та обробку експериментальних даних здійснювали методом математичного планування експерименту і математичної статистики.

**У третьому розділі** представлені результати дослідження складу і структури вітчизняних осадових крейд в порівнянні з хімічно осадженими а також імпортними кальцитами.

Рентгенофлуоресцентний аналіз осадових крейд 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. % більший, а крейда сумського родовища містить фарбуючі домішки на їх рівні. Відмічено високу однорідність хімічного складу осадової крейди різних регіонів України (північно-східного, донецького, західного). Вміст оксиду кальцію коливається в межах 53,4-55,0, а маси при нагріванні 43,20-44,36 мас. %.

Методом кількісної ІЧ-спектроскопії отримана порівняльна оцінка вмісту в складі осадової крейди адсорбованої води ( відношення інтенсивностей  $J_0/J$  для характеристичних смуг поглинання при 3422-3440  $\text{см}^{-1}$  складає 0,08-0,34 та органічної складової  $J_0/J$  смуг при 2873-2983  $\text{см}^{-1}$  дорівнює 0,06-0,87 (рис. 1).

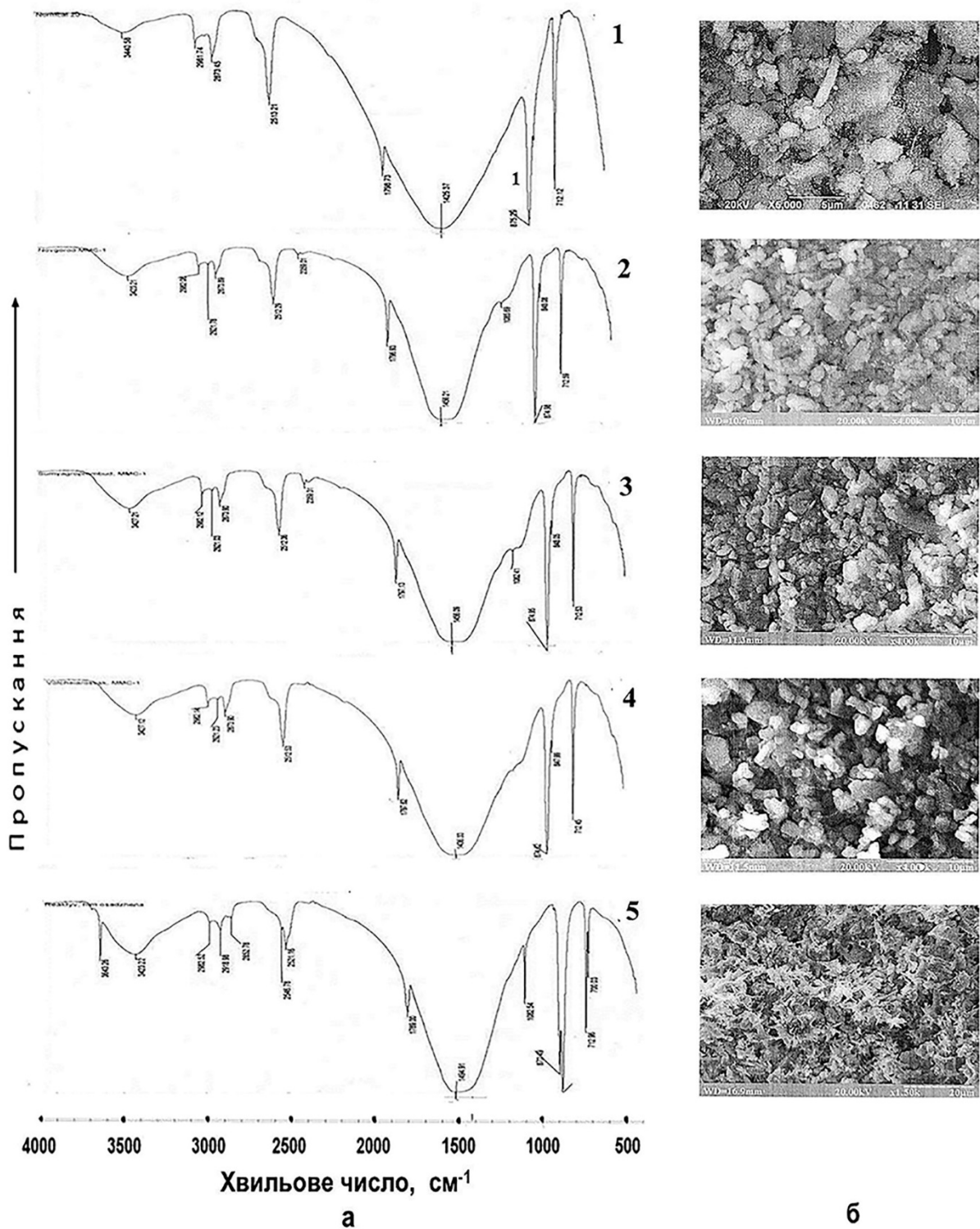


Рисунок 1 – ІЧ-спектри (а) і мікроструктура (б) карбонатів кальцію:  
 1 – Normcal 20; 2 – новгород-сіверська ММС-1; 3 – МТД Сумиагромпромбуд; 4 – волчярівська ММС-1; 5 – ХОК

Встановлено, що в складі природної осадової крейди присутні модифікації карбонату кальцію – кальцит, доломітизований кальцит і арагоніт. В імпорتنих наповнювачах останній відсутній. Представлена порівняльна оцінка їх вмісту за показниками півширини та відношення інтенсивностей характеристичних смуг



поглинання (до  $47,6 \text{ см}^{-1}$  і  $17,1$  для смуг  $712, 875, 2513 \text{ см}^{-1}$  відповідно та до  $1047 \text{ см}^{-1}$  і  $47,33$  для смуг при  $1417\text{-}1456 \text{ см}^{-1}$ ).

Порівняльний аналіз дисперсного складу констатує більший вміст тонкодисперсних фракцій (до  $96,3 \text{ мас. \%}$ ) та менші їх максимальні розміри (переважно до  $10 \text{ мас. \%}$  фракції  $< 25,7 \text{ мкм}$ ) для вітчизняних осадових крейд. Найбільший розмір часток зафіксовано для волчярівських карбонатів. Конфігурація частинок кальцитів переважно уламкової форми, а для українських крейд вона більш обкатана. Питома поверхня по БЕТ у осадових крейд складає  $1,4\text{-}3,3 \text{ м}^2/\text{г}$  проти  $3,6$  у ХОК та  $1,4$  у Normcal 20 (табл. 1).

Таблиця 1 – Властивості поверхні дисперсних карбонатів

Марка, виробництво	Питома поверхня по БЕТ, $\text{м}^2/\text{г}$	Змочування при натіканні		Умовний тангенс кута діелектричних втрат	Олієємність, $\text{г}/100 \text{ г}$
		вода	ксилол		
МТД, Сумиагропромбуд	1,45	0,31	0,25	0,0264	22
ММС-1, Сумиагропромбуд	2,40	0,46	0,41	0,0230	24
ММС-1, Новгород-Сіверський ЗБМ	3,30	0,33	0,30	0,0400	22
ММС-1, Волчярівський крейдяний кар'єр	2,15	0,33	0,29	0,0177	23
ХОК, ТОВ "Реактив"	3,61	0,30	0,24	0,0350	57
Normcal 20	1,40	0,36	0,25	0,0180	19

Показано на прикладі змочуваності рідинами різної полярності, як кількісні оцінки ліофільно-ліофобного балансу поверхні карбонатів кальцію, що вирішальна роль належить мінералогічному складу останніх та вмісту адсорбованої води. Осадові крейди змочуються водою при натіканні на рівні  $0,30\text{-}0,46$  (при значеннях крайових кутів в межах  $21\text{-}30$  градусів), а ксилолом  $0,24\text{-}0,33$ . Сприяють цим процесам присутність в їх складі арагоніту і доломітизованого кальциту. У Normcal 20 і ХОК відмічені мінімальна змочуваність ксилолом при натіканні ( $0,24\text{-}0,25$ ) та підвищена водою в статичних умовах (крайовий кут складає  $30\text{-}31$  градус).

Оцінено вплив порової структури дисперсних карбонатів кальцію (загальний об'єм та міжзернова по воді і ксилолу) на фізико-хімічні властивості їх поверхні. Збільшення об'єму пор та зменшення коефіцієнта фільтрації сприяє погіршенню змочуваності при натіканні рідинами різної полярності (типовий приклад – ХОК), але підвищує адсорбційну здатність до води ( $1,65 \text{ г}/\text{г}$ ) та олієємність (до  $57 \text{ г}/100 \text{ г}$ ). природні осадові крейди характеризуються цими показниками в діапазоні  $0,57\text{-}1,00 \text{ г}/\text{г}$  та  $21\text{-}25 \text{ г}/100 \text{ г}$  проти  $0,41 \text{ г}/\text{г}$  і  $19 \text{ г}/100 \text{ г}$  у кальцитів відповідно.

Підвищену адсорбційну активність осадових крейд підтверджують і дані стосовно енергетичного стану їх поверхні, оцінені методом визначення умовного тангенса кута діелектричних втрат. Його значення складають  $0,0230\text{-}0,0400$  у

порівнянні з 0,0350 у ХОК і тільки у волчярівської ММС вони сумісні з кальцитом (0,0177-0,0130).

Така підвищена реакційна здатність осадових крейд, що зумовлена особливостями мінералогічного складу, високою енергією поверхні, значним ступенем розвиненості останньої і більшою дисперсністю в порівнянні з кальцитами потребують застосування спеціальних методів їх обробки.

У четвертому розділі приведені результати дослідження ефективності механохімічного модифікування осадових крейд силосаном та суміщення отриманих наповнювачів поліметилфенілсилосаном.

Запропоновано з метою керованої зміни фізико-хімічних властивостей вітчизняної осадової крейди та максимальної її адаптації до вимог стосовно ефективних наповнювачів кремнійорганічних захисних покриттів застосовувати силосани з різними функціональними групами біля атома кремнію ( $-\text{ONa}$ ,  $-\text{OK}$ ,  $-\text{H}$ ) та метиловим радикалом. З врахуванням особливостей мінералогічного складу, вмісту органічної складової та адсорбованої води, як найбільш представлених, для механоактивації в кульових млинах з додатками кремнійорганічних поверхнево-активних речовин використовувались крейди марок ММС, МТД. Тривалість процесу не перевищувала двох годин.

Встановлено, що за ступенем зміни змочуваності при натіканні водою в процесі модифікування осадових крейд, їх ефективної питомої поверхні та енергетичного стану досліджені модифікатори розміщуються в ряд: поліметилгідридсилосан > метилсилікат натрію > метилсилікат калію. Змочуваність при цьому може зменшуватись більш ніж у 8 разів при застосуванні поліметилгідридсилосана. Оптимальні концентрації, які змінюються в залежності від рівня питомої ефективної поверхні карбонатів, виду ПАР, становить 0,2-0,4 мас. % (рис. 2).

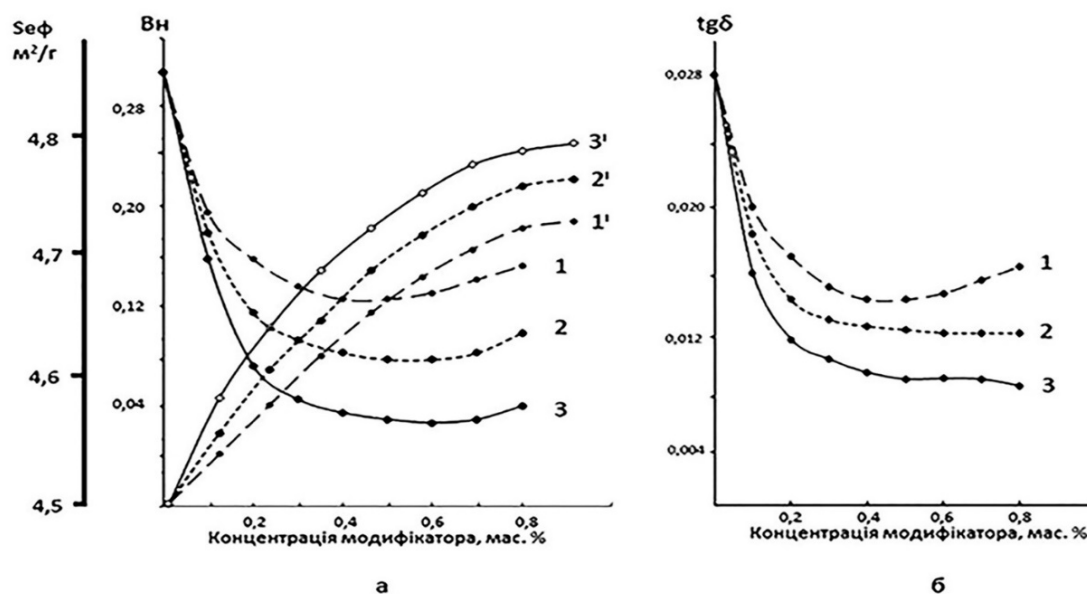


Рисунок 2 – Кінетика змочуваності (криві 1–3) і ефективної питомої поверхні (криві 1'–3') по воді та умовного тангенса кута діелектричних втрат (б) при диспергуванні осадової крейди в присутності модифікаторів: 1 – метилсиліконат калію; 2 – метилсиліконат натрію; 3 – поліметилгідридсилосан.

З використанням прецизійних інструментальних методів фізико-хімічного аналізу, які базуються на різних фізичних принципах, показано, що разом зі зміною рівня ліофільно-ліофобного балансу енергетичного стану поверхні модифікованої осадової крейди можливі і поліморфні перетворення її мінералогічного складу при механоактивації в присутності силосанів. Оцінено ефективність застосування останніх при модифікаційних перетвореннях в ряду: арагоніт  $\rightarrow$  кальцит  $\rightarrow$  доломітизований кальцит та відмічено несуттєвий їх вплив на склад та термічну стійкість модифікованих осадових крейд (збільшення інтенсивності характеристичних смуг адсорбованої води, перебудова в структурі аніона  $\text{CO}_3^{2-}$ , поява екзо ефектів при 430-450°C відповідальних за термоокислювану деструкцію силосанів та неоднозначне зміщення максимуму ендоефекту розкладу  $\text{CaCO}_3$  (рис. 3).

З метою максимальної реалізації потенційних можливостей модифікованої осадової крейди в складі захисних покриттів запропоновано їх поєднання з поліметилфенілсилосаном шляхом гомогенізації в кульових млинах. Тривалість процесу має бути достатньою для залучення вказаної операції без руйнування структури карбонатних наповнювачів.

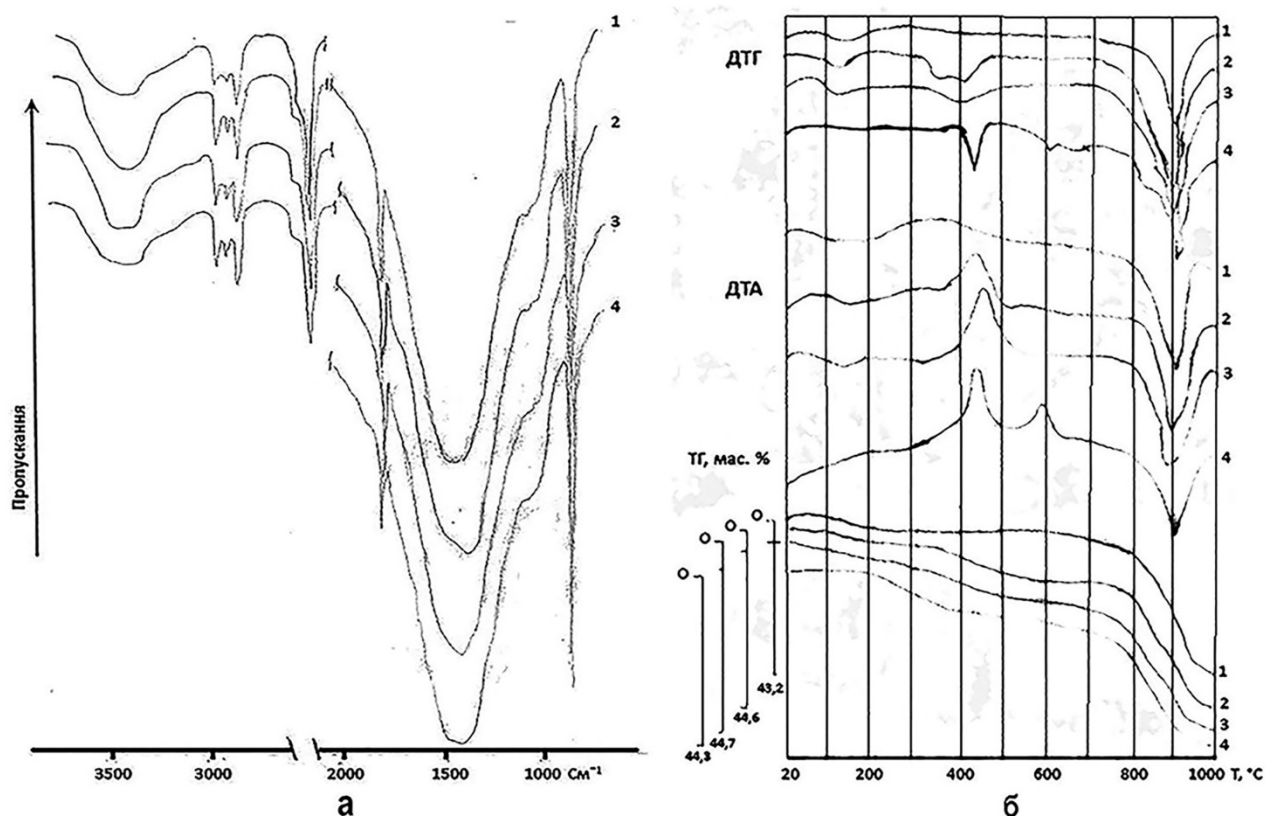


Рисунок 3 – ІЧ-спектри (а) і дериватограми (б) осадової крейди: 1 – вихідна; 2 – модифікована метилсиліконатом натрію; 3 – модифікована метилсиліконатом калію; 4 – модифікована поліметилгідридсилосаном

Виявлено позитивний вплив силосанів-модифікаторів на процеси взаємодії осадової крейди з поліметилфенілсилосаном в розчинах останнього

на етапі суміщення (адсорбція в динамічних умовах із розчинів збільшується до 25 мас. % в порівнянні з вихідним матеріалом (рис. 4).

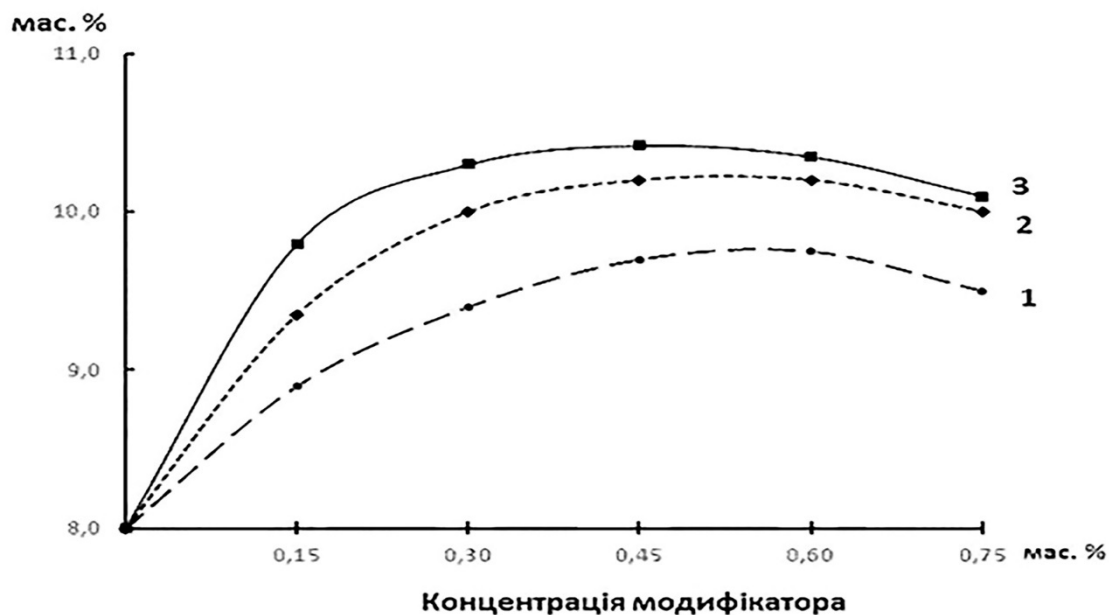


Рисунок 4 – Адсорбція поліметилфенілсилоксана модифікованою крейдою: 1 – метилсіліконат калію; 2 – метилсіліконат натрію; 3 – поліметилгідридсілоксан

В концентрованих дисперсіях їх позитивна дія проявляється в зниженні напруги зсуву до 2,5 разів і в'язкості та більш повному розвитку процесів структуро-утворення (особливо релаксаційних процесів). Збільшення площі петель гістерезису досягає до 30 % (рис. 5).

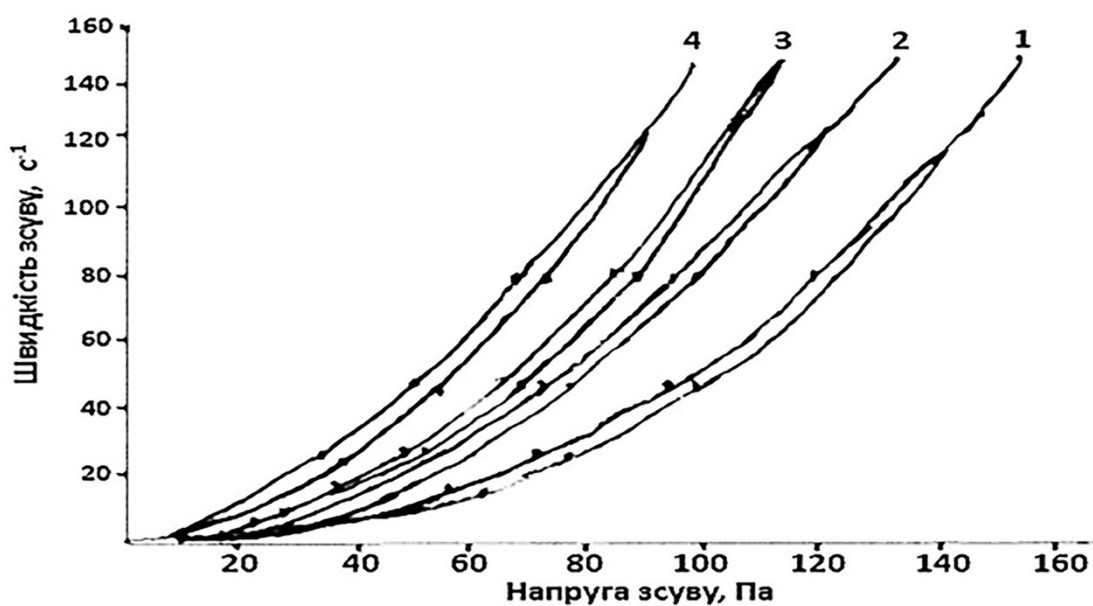


Рисунок 5 – Вплив модифікаторів на характер течії в системі модифікована осадова крейда – ПМФС: 1 – без модифікатора; 2 – метилсіліконат натрію; 3 – метилсіліконат калію; 4 – поліметилгідридсілоксан

Зафіксовано також сприятливу дію кремнійорганічних модифікаторів на процеси формування конденсаційної структури захисних покриттів в системі ОК – ПМФС за рахунок збільшення хімічно привитого поліортаносилоксана (до 1,0 мас. %), підвищення на 5-7°C температури дисоціації  $\text{CaCO}_3$  і термостійкості плівкоутворювача та виникнення нових зв'язків в досліджуваних наповнених системах.

Отриманий масив експериментальних даних по дослідженню процесів взаємодії в системі модифікована осадова крейда (на прикладі матеріалів марки МТД, ММС) – поліметилфенілсилоксан (КО-08) дозволив сформулювати технічні вимоги до технологічного процесу отримання композицій для захисних покриттів матеріалів різної хімічної природи в частині вибору оптимальних концентрацій інгредієнтів та ефективного обладнання для їх переробки.

**У п'ятому розділі** досліджено вплив кремнійорганічних модифікаторів на процеси формування захисних покриттів на поверхні металів, оптимізовано їх склад, наведені параметри технологічних і експлуатаційних властивостей та результати випробувань по оцінці ефективності застосувань в різних умовах застосування.

За даними по адгезії до різних підкладок та пластичній міцності уточнений склад захисних покриттів має співвідношення модифікованої осадової крейди до ПМФС на рівні 65 : 35 мас. %. При цьому технологічні властивості розроблених кремнійорганічних композицій характеризуються наступними параметрами:

Робоча в'язкість по ВЗ-246	–	18 ... 23 сек.
Сухий залишок	–	53 ... 68 мас. %
Покрівельна здатність	–	130 ... 150 г/м <sup>2</sup>
Міцність до згину	–	1 мн

Виявлено позитивний вплив кремнійорганічних модифікаторів на процеси формування структури захисних покриттів на поверхні металів (сталь 3, сплав АМГ) в частині збільшення дифузії іонів кремнію та кальцію на 1 – 6 мкм та зменшення внутрішніх напруг на 2,0 – 3,5 МПа. Як наслідок, зафіксовано суттєве покращення експлуатаційних властивостей розроблених покриттів на основі модифікованих осадових крейд. Адгезія зростає з 20,1 – 20,4 при застосуванні модифікованих крейд до 38,9 – 50,3 кг/см<sup>2</sup>, мікротвердість з 1,20 – 1,28 до 1,50 – 1,91 кПа, крайовий кут змочування водою з 90 – 91 до 92 – 96 градусів, а міцність на удар з 3,6 – 3,7 до 4,3 – 4,9 Н•м.

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 поліортаносилоксанового зв'язуючого:

$$\begin{aligned}
 y_1 &= -25,489 \times 3,2001 \times -0,1205x^2 + 1,489 \cdot 10^{-3}x^3; \\
 y_2 &= 40098 - 3412,759x + 96,4344x^2 - 0,90419x^3; \\
 y_3 &= 9,210 - 1,162x + 5,669 \cdot 10^{-2}x^2 - 7,781 \cdot 10^{-4}x^3; \\
 y_4 &= -831,3138 + 147,859x - 6,279x^2 + 8 \times 25 \cdot 10^{-2}x^3.
 \end{aligned}$$

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

Необхідний рівень захисту розробленими кремнійорганічними покриттями матеріалів різної хімічної природи потребує поєднання технологічних властивостей з їх надійністю та довговічністю в процесі експлуатації. З метою об'єктивної оцінки останніх в роботі приведено випробування покриттів на основі модифікованої осадової крейди в складі різноманітних конструкційних матеріалів (сталь, склопластик, газобетон, керамічна цегла) до дії широкого спектру атмосферних та експлуатаційних факторів (дія води в статичному і динамічному режимах, сонячна радіація, комплексний вплив атмосферних факторів, мікроорганізми, корозійні середовища (NaCl, HCl), вібрація,  $\gamma$ -опромінення, штучне старіння). Ефективність їх використання визначалась по цілому ряду параметрів: водопоглинання, крайовий кут змочування, мікротвердість, адгезія, механічна міцність тощо.

Встановлено, що адгезія покриттів після статичної дії води залишається на рівні одного балу за виключенням немодифікованої крейди, зменшення мікротвердості складає 0,06 – 0,10 кПа, а значень крайових кутів змочування водою – 1 ... 7 градусів, в залежності типу модифікатора. Різниця по водопоглинанню у порівнянні з вихідною крейдою, незалежно від родовища, може досягати більше 200%. Найбільш ефективно застосування поліметилгідридсилоксанів (табл. 2).

Таблиця 2 – Водостійкість кремнійорганічних покриттів на основі модифікованої крейди (підкладка – сталь 3)

Модифікатор	Водопоглинання, мас. %					Крайовий кут змочування водою, град.	Мікротвердість, кПа	Адгезія, 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*
Метилсіліконат натрію	0,68	0,90	1,49	1,60	1,65	93/92	1,78/1,71	1/1
Метилсіліконат 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								
—	0,92	1,94	3,21	3,52	3,74	91/85	1,25/1,15	1/2
Метилсіліконат натрію	0,64	1,03	1,39	1,53	1,61	94/93	1,84/1,78	1/1
Метилсіліконат 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 наведені дані для вихідних матеріалів, а в знаменнику – після випробувань.

Дія води в режимі дощування супроводжується більш помітним погіршенням властивостей карбонатвмісних покриттів на пористих підкладках (газобетон). Значення  $\Theta$  зменшується на 9-11 градусів, а адгезія з 1 до 2 – 3 балів. Сонячна радіація переважно підвищує незначно змочуваність розроблених покриттів (на склопластику до рівня 78 – 85 градусів) при практично стабільних адгезії і міцності на удар.

Максимальну зміну гідрофільності розроблених покриттів відмічено при комплексній дії атмосферних факторів. Значення  $\Theta$  знижується на 14-20° проти 26-29° у немодифікованих крейд. Найбільш ефективно використання поліметилгідридсилоксана. Приріст маси не перевищує 0,20 – 0,33 % проти 1,25 – 1,29 % при використанні немодифікованих крейд (табл. 3).

Таблиця 3 – Властивості кремнійорганічних покриттів на основі модифікованої крейди після комплексної дії атмосферних факторів

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

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

Мікроскопічні гриби у вологому середовищі викликають незначні зміни властивостей покриттів на основі модифікованої крейди (підкладка – цегла керамічна) ( $\Theta = 82 - 90^\circ$ , збільшення маси 0,24 – 0,64 %, мікротвердість 1,31 – 1,78 кПа).

Порівняльна оцінка рівня стійкості захисних покриттів на основі модифікованої крейди до дії атмосферних факторів показала, що досліджувані силосани розміщуються в ряд: поліметилгідридсилоксан > метилсиліконат натрію > метилсиліконат калію. Вид осадової крейди суттєвого значення не має. Деструкція розроблених покриттів носить переважно поверхневий характер, про що свідчить найбільш відчутне, порівняно з іншими параметрами, зростання змочуваності водою (до 20° при комплексній дії атмосферних факторів).

Встановлено, що при дії механічних навантажень (вібрація, умови транспортування) суттєвого погіршення властивостей покриттів не відбувається.

(значення  $\Theta$  зменшуються до  $3^\circ$ , адгезія максимум на 1 бал, мікротвердість до 0,07 кПа, а міцність на удар до 0,2 Н•м) (табл. 4).

Таблиця 4 – Зміна властивостей покриттів на основі модифікованої крейди при дії вібрації

Модифікатор	Крайовий кут змочування водою, град.	Адгезія, бал	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 випробувань.

Застосування покриттів на основі модифікованої крейди сприяє підвищенню міцності при стисканні бетонів (до 11 МПа) та ефективно захищає їх від  $\gamma$ -опромінення (доза  $6,0 \cdot 10^7$  Дж/кг). Водопоглинання при цьому становить 0,4 – 1,2 мас. % проти 3,4 в контролі, а межа міцності при стисканні 53,0 – 57,5 МПа на фоні 44,0.

Особливий інтерес представляє використання покриттів з карбонатними наповнювачами, які здатні до електрохімічного гальмування процесів корозії, для антикорозійного захисту чорних металів. Встановлено, що при модифікуванні крейди поліметилгідридсилоксаном граничний корозійний струм після витримки в розчині NaCl 30 діб складає 0,079 – 0,084 мА/см<sup>2</sup> проти 0,200 – 0,210 у покриттів з крейдою без модифікування (табл. 5).

Таблиця 5 – Корозійна стійкість кремнійорганічних захисних покриттів на основі модифікованої осадової крейди

Модифікатор	J гран. (мА/см <sup>2</sup> ) після витримки в 3%-ному розчині NaCl, 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					
—	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 вихідних матеріалів, а в знаменнику – після випробувань.



У випадках 10 % розчину HCl (тривалість експозиції 24 години) цей показник перебуває на рівні 0,040 мА/см<sup>2</sup>. Тобто пасивування поверхні осадової крейди силоксанами з наступним суміщенням з ПМФС дозволяє підвищити стійкість покриттів на її основі до дії розчинів соляної кислоти.

Разом з отриманими даними по експлуатаційній надійності покриттів з модифікованою осадовою крейдою поліметилфенілсилоксану в частині конкретного деструктивного чинника значний інтерес представляє кількісна оцінка стабільності їх основних фізико-хімічних властивостей в результаті безпосереднього старіння. Встановлено, що в процесі штучного теплового старіння розроблених покриттів на керамічних підкладках (найбільш інертних в таких умовах), що відповідає термінам експлуатації протягом п'яти і десяти років зафіксовано зростання змочуваності водою не 6 - 14°, зменшення адгезії на 1 – 2 бали, мікротвердості 0,05 – 0,21 кПа та міцності на удар 0,3 -0,7 Н•м (табл. 6).

Таблиця 6 – Зміна властивостей покриттів на основі модифікованої осадової крейди в процесі штучного старіння (підкладка – керамічна цегла)

Модифікатор	Крайовий кут змочування водою, град.	Адгезія, бал	Мікротвердість, кПа	Міцність на удар, Н•м
Цегла без покриття	39/36/35	—	—	—
Немодифікована крейда	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

Примітка: \* – вихідний матеріал; \*\* – після 5 років штучного старіння; \*\*\* – після 10 років штучного старіння.

Наведені результати переконливо свідчать, що на основі вітчизняних осадових крейд можливо шляхом цільового модифікування силоксанами з фізичними функціональними групами біля атома кремнію отримати ефективні наповнювачі для захисних покриттів із застосуванням поліметилфенілсилоксанового плівкоутворювача.

Розроблено проект технічних умов і технологічного регламенту на виробництво композиту з використанням модифікованої осадової крейди. В умовах ДП "Колорит" НАН України випущено дослідну партію покриття для сталі об'ємом 10 т. Одержано акти впроваджень, які засвідчують удосконалення експлуатаційних властивостей покриттів.

## ОСНОВНІ ВИСНОВКИ І РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ

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  $\text{CaO}$  коливається в межах 53,4 – 55,0 мас.%) та містить модифікації  $\text{CaCO}_3$ : 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  $\text{м}^2/\text{г}$ ). 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 їх адаптації до вимог в частині ефективних наповнювачів кремнійорганічних захисних покриттів здійснювати їх механоактивацію в присутності силоксанів з групами  $\equiv\text{Si-OK}$ ,  $\equiv\text{Si-ONa}$ ,  $\equiv\text{Si-H}$ . встановлено, що їх оптимальні концентрації складають 0,2 – 0,4 мас. %, ефективність застосування зростає в ряду: поліметилгідридсилоксан > 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 силоксанів-модифікаторів на процеси взаємодії осадової крейди з поліметилфенілсилоксаном 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. %, покрівельна здатність 130 ... 150  $\text{г}/\text{м}^2$ , 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 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).

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),  $\gamma$ -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 ОПУБЛІКОВАНИХ 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.* Видання входить до міжнародної наукометричної бази Index Copernicus, фахове видання.

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.* Видання входить до міжнародної наукометричної бази Scopus, фахове видання.

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.* Видання входить до міжнародної наукометричної бази Index Copernicus.

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. Фахове видання.*

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. Видання входить до міжнародної наукометричної бази Index Copernicus, фахове видання.*

### ***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 з огляду 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.*

## 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» Міністерство освіти і науки України, Київ, 2019.

Дисертаційна робота присвячена створенню захисних кремнійорганічних покриттів на основі модифікованої осадової крейди з покращеними експлуатаційними властивостями.

Оцінено рівень фізико-хімічних властивостей вітчизняних осадових крейд у порівнянні з турецьким кальцитом на базі мелених мармурів. Вироблено пропозиції до керування змінних їх властивостей до адаптації вимогам в частині наповнювачів.

Запропоновано метод механохімічного модифікування крейд в присутності силоксанів для покращення сумісності з поліакрилфенілсилоксанами, визначено оптимальні параметри процесу.

Оптимізовано склади захисних покриттів з використанням модифікованої осадової крейди. Оцінено рівень їх експлуатаційних та захисних властивостей стосовно підкладок різної хімічної природи в умовах дії деструктивних чинників оточуючого середовища.

Здійснено промислову реалізацію розроблених складів захисних в частині випуску дослідної партії в об'ємі 10 тон та їх випробування в умовах експлуатації.

Ключові слова: осадова крейда, модифікація, силоксани, змочуваність, дисперсність, енергетичний стан поверхні, реологія, конденсація, адгезія, мікротвердість, атмосферостійкість, деструкція.

## АННОТАЦИЯ

**Аршинников Д.И. Защитные покрытия на основе модифицированного осадочного мела и полиметилфенилсилоксана. - Квалификационный научный труд на правах рукописи.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 - Технология полимерных и композиционных материалов. - Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского» Министерство образования и науки Украины, Киев, 2019.

Диссертационная работа посвящена созданию защитных кремнийорганических покрытий на основе модифицированного осадочного мела с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Оценен уровень физико-химических свойств отечественного осадочного мела по сравнению с турецким кальцитом на базе молотых мраморов. Сформулированы подходы к направленному регулированию их свойств для использования в качестве наполнителей.

Предложен метод технологического модифицирования мела в присутствии силоксанов для улучшения совместимости с полиакрилфенилсилоксанами, определены оптимальные параметры процесса.

Оптимизированы составы защитных покрытий с использованием модифицированной осадочной мела. Оценен уровень их эксплуатационных и защитных свойств относительно подложек различной химической природы в условиях действия деструктивных факторов окружающей среды.

Осуществлено промышленную реализацию разработанных составов защитных в части выпуска опытной партии в объеме 10 тонн и их испытания в условиях эксплуатации.

Ключевые слова: осадочная мел, модификация, силоксаны, смачиваемость, дисперсность, энергетическое состояние поверхности, реология, конденсация, адгезия, микротвердость, атмосферостойкость, деструкция.

## SUMMARY

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

The thesis 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" Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2019.

The main problem, solved in this thesis is the assessment of the possibility of use domestic calcite materials in protective and decorative thin-layer coatings. It is solved by the materials selection, mechano-chemical modification and surface treatment, which helps to optimize an interaction of the mineral filler surface and the polymer matrix of composite coating.

Stages of the problem solution correspond to a sections of the thesis. The proper literature analysis and subsequent materials selection establishes the base for the required raw materials properties change. The broad study of material's surface chemistry and physical chemistry properties, chemical, mineralogical composition and particle parameters provides the selection of optimal materials. The selection was based on the theoretical concept of ideal inactive filler for thin layer compounds. On the next stage were studied the features of material surface treatment, mainly with siloxane agents and, further, the interaction of the treated surface with the polymer. At the last

stage the connection between the composite structure and components ratio and the technical properties of coatings (including corrosion resistance, durability, mechanical resistance etc.) was established.

The level of physicochemical properties of domestic sedimentary chalk was compared to Turkish calcite based on ground marble. Approaches on the regulated modification of fillers surface chemistry are tested and optimized.

During a work on the thesis the modern instrumental methods of chemical analysis, such as differential thermogravimetry, infrared spectroscopy, x-ray diffraction analysis, sorption measurement techniques were used to characterize materials properties.

It was shown, that different grades of the chalk from Ukrainian deposits have the significant property divergence in terms of chemical composition, mineral forms and surface properties. It was found that the grades MTD-1 and MMS-2 from Sumy and Novgorod Siversky deposits are much closer by their properties to the inactive grounded marble than others.

A method for mechano-chemical modification of chalk in the presence of functional siloxanes is considered, the optimal process parameters are determined. The method used included the combined grinding of the raw material with ball mill in the presence of siloxane chemistry modifiers. The effect of the surface treatment was estimated by the measurement of it's sorption values, wicking kinetics and the rheology of suspensions of modified chinks. It was shown that the better degree of the polarity decrease for the carbonaceous surface is obtained by the use of hydrid-siloxane liquid, while salts – sodium and potassium siliconates – are less effective.

It was shown, that the modification of siloxane surface leads to the increase of compatibility of the filler and the polysiloxane matrix polymer, especially in the case of hydrid-silane treatment.

This leads to the significant improvement of technological properties and the protective ability of coatings. For instance, the use of treated chalk increased the atmospheric deterioration time almost 2,5 times, corrosion resistance – more than twice. Such parameters as coatings vibrational, radiation and bio-resistance were also increased.

Obtained formulations of coating on a base of sedimentary chinks were optimized. The level of their operational and protective properties with respect to substrates of various chemical nature under the action of destructive environmental factors are estimated.

The composition developed was implemented industrially: the batch of 10 tons was produced and successfully tested using respective performance testing methods.

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