

ТОНКОСЛОЙНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ СИНТАКТНЫХ ПЕНОПЛАСТОВ С СИЛОКСАНОВЫМ СВЯЗУЮЩИМ

Багирова О.В., магистр

Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых

В настоящее время во многих зарубежных странах проводятся исследования, направленные на изучение такого типа пенопластов, как синтактические. Эти пенопласты представляют особый интерес для изучения по нескольким причинам. В работе рассмотрены режимы получения тонкослойных покрытий на основе синтактического пенопласта с олигодиметилсилоксаном в качестве связующего. Выбраны оптимальные технологические параметры для отверждения защитных покрытий (температура, концентрация и др.). Изучены физико-механические характеристики строительных материалов на основе полидиметилсилоксана.

Научные разработки новых исходных веществ, наполнителей и композиций на их основе позволяют получать все новые материалы, находящие применение в технике. Таким образом можно сказать, что синтактические пенопласты являются интересным объектом для изучения. Результаты исследований несомненно будут иметь практическую ценность.

Ключевые слова: синтактические пенопласты, олигодиметилсилоксан, тетраэтоксисилан, связующие, тонкослойные покрытия.

THIN COATINGS BASED ON HIGHLY FILLED SYNTACTIC OF PEOPLESTARTED WITH SILOXANE BINDERS

Bagirova O.V., magistrant

Vladimir state University named after Alexander Grigorievich and Nikolai Grigorievich Stoletovs

Currently, in many foreign countries researches, directed to study of such foams as syntactic. These foams are of particular interest for study for several reasons. The paper discusses the modes of obtaining thin coatings based on syntactic foam with oligodimethylsiloxane as a binder. The chosen optimal process parameters for curing of protective coatings (temperature, concentration, etc.). Physico-mechanical characteristics of building materials based on polydimethylsiloxane.

Research and development of new starting materials, excipients, and compositions on their basis allows to obtain all new materials, finding application in technology. Thus we can say that the syntactic foams are an interesting subject for study. The results of the research will be of practical value.

Keywords: syntactic foams oligodimethylsiloxane, tetraethoxysilane, binders, thin-film coating.

Синтактные пенопласты сравнительно давно применяются в различных отраслях науки и техники. Это авиация, космонавтика, машиностроение, судостроение, строительство. К достоинствам данных материалов можно отнести высокие физико-механические свойства в сочетании с небольшой плотностью. Однако использование полимерной матрицы в качестве связующего приводит к тому, что полимер ограничивает функциональность материала за счет низкой термической устойчивости и склонности к разложению под действием УФ-излучения. В связи с этим, значительный интерес представляют кремнийорганические связующие, характеризующиеся высокой устойчивостью к действию температуры и неблагоприятных атмосферных факторов.

Однако кремнийорганические связующие характеризуются недостаточно высокими прочностными свойствами. Целью работы являлось нахождение оптимальных технологических режимов получения тонкослойных покрытий на основе синтактного пенопласта со связующим олигодиметилсилоксаном с концевыми ОН-группами и исследование физико-механических свойств получаемых материалов.

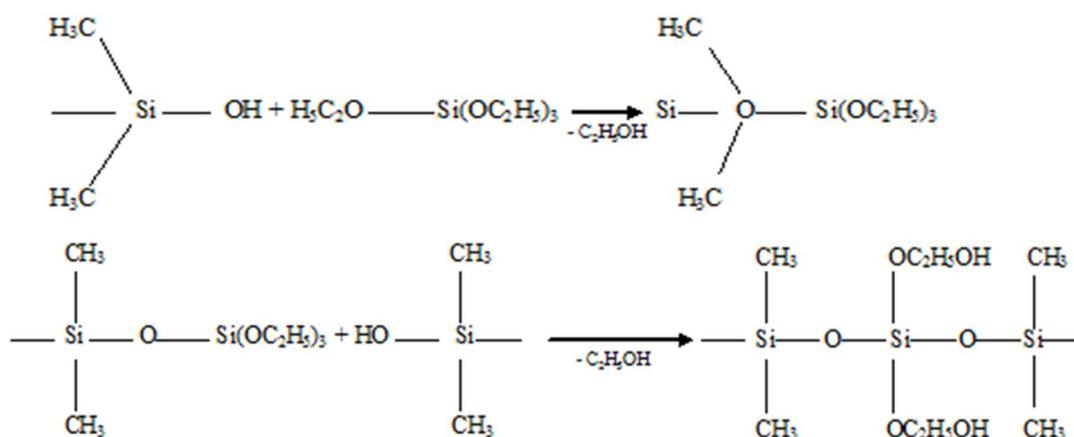


Рис. 1. Схема реакции органосиланов с концевыми ОН-группами с тетраэтоксисиланом

Таблица 1. Влияние наполнителя на время гелеобразования 17,5% раствора ОДМС в толуоле (Т = 298 К)

Наполнитель, м.ч. на 100 м.ч. связующего		Концентрация ОН-групп на поверхности наполнителя, группы/нм ²	Катализатор 18, масс. ч.	Время гелеобразования, мин.
-	-			
-	-		6	10±1
150		4,2 – 5,7	2	171±7

150		4,2 – 5,7	6	9±2
-	10	3	2	Гелеобразования нет
-	10	3	6	420±12

*концентрация гидроксильных групп на поверхности наполнителя [4]

Эксперимент

Превращение линейных низкомолекулярных органосилоксанов с концевыми ОН-группами в трехмерную структуру, проходит под действием тетраэтоксисилана, продуктами его частичного гидролиза (этилсиликат 40) и другими кремнийорганическими соединениями. Катализаторами реакции являются оловоорганические соединения, стеарат свинца и органические соединения других переходных металлов [1-3]. Механизм действия оловоорганических катализаторов объясняют образованием промежуточного активированного комплекса с последующим отщеплением спирта, регенерацией катализатора и образованием силоксановой связи [4-6]. В ходе реакции трехмерной поликонденсации наблюдается образование геля. Появление и увеличение содержания геля сопровождается резким возрастанием вязкости системы. В связи с этим реакция функциональных групп замедляется, и процесс поликонденсации на этой стадии редко доходит до конца.

Предположительно реакция протекает с выделением этилового спирта по схеме, представленной на рисунке 1.

Для полифункциональных мономеров степень превращения в точке гелеобразования зависит от их функциональности [11].

Степень завершения данной реакции (Р) можно рассчитать по формуле (1):

$$P = 2/f - 2/x - f \quad (1)$$

где f – функциональность системы; x – средняя степень поликонденсации.

При высоких значениях x часть уравнения $2/x - f$ стремится к нулю [7]. Тогда при поликонденсации системы, содержащей эквимолярное соотношение компонентов (на 2 моля диметилсилоксанас концевыми ОН - группами приходится 1 моль тетраэтоксисилана), функциональность которой составляет 2,66; степень завершённости реакции поликонденсации в момент начала гелеобразования составит $2/2,66 = 0,75$.

Влияние стеклянного наполнителя на процесс поликонденсации диметилсилоксана и тетраэтоксисилана может проявиться вследствие наличия ОН - групп на поверхности стекла. Так в работе [8, 10] отмечается, что коллоидные частицы аэросила (размером 3-10 нм) могут взаимодействовать с ОН - группами и блокировать, таким образом, доступ отвердителя к ним.

Для определения влияния наполнителя на процесс поликонденсации, был поставлен контрольный эксперимент с использованием композиции, как без наполнителя, так и с наполнителем: аэросилом и полыми микросферами (таблица 1).

Проведённые эксперименты показали, что ПСМ в отличие от аэросила, вследствие более крупных размеров, не оказывают существенного влияния на скорость реакции поликонденсации. Таким образом, в описании кинетики отверждения полидиметилсилоксана, влиянием стеклянных микросфер можно пренебречь, что позволяет значительно упростить описание кинетической схемы процесса.

Выбор оптимальных параметров отверждения

Для получения тонкослойных защитных покрытий перспективным считается метод напыления композиции на защищаемую поверхность [9].

Такой показатель как плотность наполненных композиций с достаточной степенью точности рассчитывается по следующей формуле:

$$\rho_m = \rho_{сф}' (1 - \theta_{св}) + \rho_{св} \theta_{св} \quad (2)$$

где $\rho_{св}'$, $\rho_{св}$ - усредненная плотность микросфер и связующего соответственно; $\theta_{св}$ - объёмная доля связующего.

Причём оптимальным составом считался тот, плотность (ρ) которого максимально приближалась к рассчитанной плотности.

Сравнительные характеристики тонкослойных СП полученных из композиции с различной вязкостью показывают, что определяющим параметром для достижения расчетной плотности СП является вязкость системы. В связи с этим необходимо строго контролировать вязкость композиции в течение всего процесса напыления.

После добавления отверждающего агента композиция напылялась с помощью специализированного пневмораспылителя.

Напыление производится послойно. Толщина первого слоя 90-150 мкм, толщина последующих слоев 200 - 400 мкм. Время выдержки каждого слоя на

воздухе при температуре 298 К составляет 0,75 ч. После достижения заданной толщины

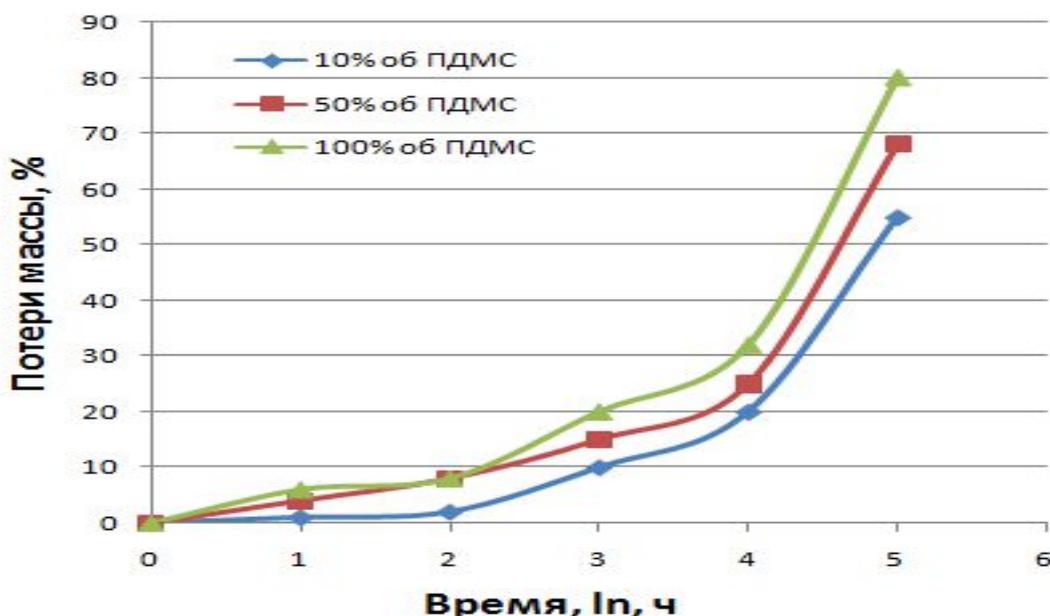


Рис. 2. Выделение растворителя в процессе сушки синтактного покрытия

пенопокрытие выдерживают до полного удаления растворителя. Скорость удаления растворителя из СП определяется в значительной степени содержанием ПСМ в композиции (рисунок 2).

Это объясняется адсорбцией растворителя на поверхности микросфер. Данный процесс можно значительно ускорить, используя сушку при повышенных температурах. При этом при повышении температуры на 60 К, время полного удаления растворителя сокращается в 33 раза. Варьируя в небольших пределах концентрацию отвердителя можно без заметного ухудшения физико-механических характеристик наполненного материала регулировать время переработки композиции от 30 минут до 3 часов. Таким образом, проведенные в данной главе исследования позволяют получать защитные покрытия по оптимальным режимам и предварительно оценить свойства получаемых пеноматериалов.

Выводы

Таким образом, для получения покрытия с минимальным подвспенванием и соответственно с наибольшей плотностью упаковки микросфер и наилучшими физико-механическими свойствами, необходимо соблюдать следующие условия:

- покрытие необходимо наносить в несколько слоев, причем толщина первого слоя должна быть минимальной;
- время живучести композиции должно быть достаточным для полного удаления из нее воздуха;

- температура отверждения должна быть много ниже температуры кипения растворителя, так как возможно подвспенивание материала интенсивно выделяющимися парами жидкости.

Условные обозначения

ОДМС олигодиметилсилоксан

ТЭОС тетраэтоксисилан

ПСМ полые стеклянные микросферы

СП синтактные пенопласты

ПДМС полидиметилсилоксан

Библиография

1. Адгезия и прочность адгезионных соединений //Под ред. М.Г. Драновского.- М.: МДНТП им. Ф.Э. Дзержинского, 1988. - 327 с.
2. Батяев Е.А., Харитонов Н.П., Кузинец А.С., Бессонов А.А. Исследование газопроницаемости защитных свойств отвержденных пленок немодифицированного полидиметилфенилсилоксана// ЖПХ, 1981, Т.LIV, № 8 .-С. 1927-1929.
3. Брык М.Т., Липатова Т.Э. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем,- Киев: Наукова думка, 1986,- 345 с.
4. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров. - М.: Химия, 1989. - 192 с.
5. Вишняков Н.И. Усиление эластомеров//Итоги науки и техники. Химия и технология ВМС, 1975, № 7,-С .130-146.
6. Соболев В.М., Бородина И.В. Промышленные синтетические каучуки - М.: Химия, 1977,- 392 с.
7. Справочник по композиционным материалам. / Под ред. Дж. Любина: Пер. с англ./ Под ред. Б.Б. Геллера. - М.: Машиностроение, 1988. Кн.2. - 614 с.
8. Чухланов В.Ю., Жилин Д.В. Исследование влияния термостабилизаторов на диэлектрические свойства герметика на основе полидиметилсилоксана.//Авиационные материалы и технологии. ВИАМ. № 4, 2012. с.56-59.
9. Чухланов В.Ю., Сысоев Э.П. Применение полых микросфер в кремнийорганических синтактных пенопластах // Стекло и керамика, 2000, № 2. - С.11
10. Чухланов В.Ю.,Алексеев А.Н. Применение синтактных пенопластов с кремнийорганическим и связующими в строительстве// Строительные материалы, 2001, № 6. - С.26-27.
11. Yu. Chukhlanov, S. S. Kriushenko, and N. V. Chukhlanova. Elastic Polyurethane Foams Modified by Tetraethoxysilane //Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2015, Vol. 49, No. 4, pp. 518-522