

НУДЧЕНКО Л. А.¹, ст.викл.; СВІДЕРСЬКИЙ В. А.¹, д.т.н., проф.;
ОСАУЛЕНКО К. В.², здобувач; МЕРЕЖКО Н. В.², д.т.н., проф.

¹ Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

² Київський національний торговельно-економічний університет

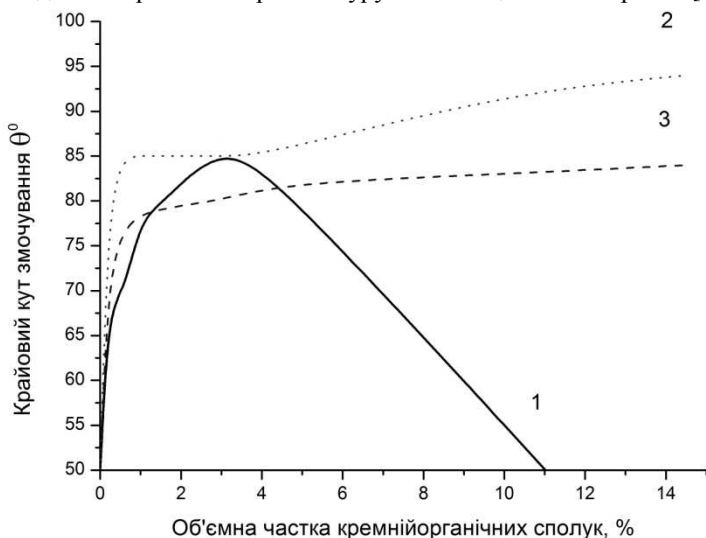
ЗАСТОСУВАННЯ КРЕМНІЙОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ДЛЯ ЗАХИСТУ ЦЕЛЮЛОЗОВІСНИХ МАТЕРІАЛІВ

Досліджено вплив оброблення целюлозовісних матеріалів (паперу ЕН-70 і шаруватих фенопластів на його основі) кремнійорганічними сполуками різних класів.

Ключові слова: папір, шаруваті пластики, кремнійорганічні сполуки, змочування водою, фізико-механічні властивості, термостійкість.

© Нудченко Л. А., Свідерський В. А., Осауленко К. В., Мережко Н. В., 2015.

Постановка проблеми та аналіз попередніх досліджень. Сучасні композиційні матеріали завдяки своїм унікальним фізико-технічним властивостям широко застосовують у промисловості [1]. Водночас, їхнє використання обмежено недостатньою стійкістю їхніх складових під дією води, вологи й водних розчинів, сонячної радіації (особливо УФ-складової), мікроорганізмів, знакозмінних температур [2]. З огляду на це, актуальним є розроблення ефективних методів захисту композиційних матеріалів від дії згаданих факторів, зокрема шляхом застосування кремнеорганічних продуктів, що мають високу хімічну, тепло- й термостійкість та здатні зберігати колір і текстуру композиційних матеріалів [3].



1 – алкілсиліконати натрію; 2 – олігоалкілгідридсилоксани;
3 – поліорганосилоксани

Рис. 1 – Крайовий кут змочування водою поверхні паперу ЕН-70, просоченого кремнійорганічними сполуками

поліорганосилоксанів і до 3 % для алкілсиліконатів натрію. Далі для останніх відзначається суттєве зменшення θ майже до повного змочування. Застосування інших препаратів характеризується відносно незначним збільшенням θ (до 87...94°). Така поведінка покриттів на основі алкілсиліконатів Na пояснюється зростанням кількості ОН-груп унаслідок гідролізу зв'язків $\equiv\text{Si}-\text{ONa}$ і формуванням на їхній основі гідрофільних шарів. Таким чином, область оптимальних концентрацій для формування покриттів з найбільшою гідро-фобністю має не перевищувати 3...4 % для алкілсиліконатів Na та 5...6 % для інших продуктів, що досліджувалися.

Більш детальні результати, одержані з врахуванням цих рекомендацій, наведено в табл. 1. Мінімальні крайові кути змочування зафіксовано під час використання алкілсиліконатів Na (64...68°). Для інших рідин $\theta = 78...91^\circ$. Ефект зміцнення структури паперу досягається лише в разі застосування кремнійорганічних олігомерів. При цьому руйнівне навантаження на розрив залежно від виду олігомера зростає на 7,5...21,4 % порівняно з ЕН-70 без оброблення (28 Н).

Таблиця 1 – Змочувальність поверхні водою й руйнівне навантаження на розрив паперових модельних систем, оброблених кремнійорганічними рідинами

Кремнійорганічна рідина	Крайовий кут змочування, °	Руйнівне навантаження на розрив, % від 28 Н

Без оброблення	50	100,0
Метилсиліконат натрію	68	80,4
Етилсиліконат натрію	64	80,4
Олігометилгідридсилоксан	91	96,4
Олігоетилгідридсилоксан	78	121,4
Олігоетилгідридсилоксан +тетрабутаксититан	84	107,5
Олігометилсилоксан	80	112,1
Олігоетилсилоксан	82	115,4

Оброблення паперу кремнійорганічними полімерами забезпечує нижчу гідрофобність його поверхні порівняно з низькомолекулярними сполуками ($\theta = 66...80^\circ$). При цьому всі поліорганосилоксани сприяють зміцненню його структури (руйнівне навантаження на розрив порівняно з вихідним матеріалом збільшується на 6,1...27,5 %; див. табл. 2).

Таблиця 2 – Змочуваність поверхні водою й руйнівне навантаження на розрив паперових модельних систем, оброблених поліорганосилоксанами

Поліорганосилоксани	Крайовий кут змочування, °	Руйнівне навантаження на розрив, % від 28 Н
Без оброблення	50	100, 0
Поліметилсилоксан	78	123,6
Поліфенілсилоксан	77	127,5
Немодифіковані поліметилфенілсилоксани	72...79	107,1...120,7
Модифіковані поліметилфенілсилоксани	69...80	106,1...123,2
Поліетилфенілсилоксани	66...79	117,9...120,0
Поліалюмоорганосилоксани	78	111,4
Органосилікати	78	123,8
Перхлорвінілова емаль	73	121,3

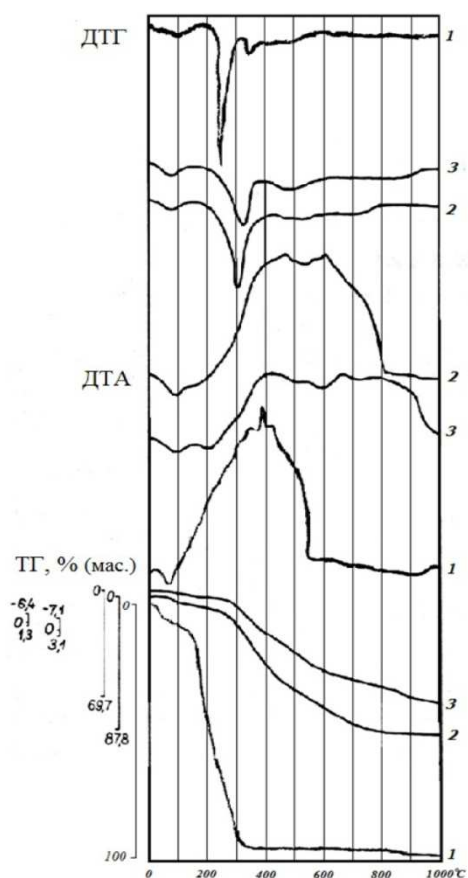
Для порівняння в табл. 2 наведено також показники для наповнених покриттів, що застосовують для захисту виробів спеціального призначення (органосилікати ОС і перхлорвінілова емаль ХВ). Для них крайові кути змочування становлять 78 і 73°, а збільшення руйнівного навантаження на розрив – 23,8 і 21,3 %.

Наведені дані ілюструють вплив просочення паперу кремнійорганічними сполуками на зміну гідрофобності й механічної міцності його поверхневого шару. Але для реальних композитів, одержаних намотуванням, наявність шаруватої структури, різних полімерних зв'язуючих і масштабний фактор дещо змінюють захисні властивості кремнійорганічних сполук (табл. 3).

Для шаруватих фенопластів слід відзначити зменшення крайових кутів змочування на 6...21° порівняно з 16...30° для паперу ЕН-70 (до 73...88° проти 66...79° для паперу). Просочення кремнійорганічними сполуками дозволяє підвищити міцність на згин фенопластів на основі ЕН-70 на 1,4...38,6 % за межі міцності на згин вихідного матеріалу 88,0 МПа. Виключенням є метилсиліконат натрію, олігоетилгідридсилоксан, деякі види немодифікованих і модифікованих поліметилфенілсилоксанів. При цьому застосування перхлорвінілової емалі не впливає на міцність, а для органосилікатних матеріалів її збільшення становить 5,4 %.

Таблиця 3 – Змочуваність поверхні водою й механічна міцність на згин композитів на основі паперу після оброблення поверхні кремнійорганічними сполуками

Кремнійорганічна сполука	Крайовий кут змочування, град.	Межа міцності під час згинання, % від 88 МПа
Без обробки	67	100,0
Метилсиліконат натрію	84	97,3
Етилсиліконат натрію	83	105,9
Олігометилгідридсилоксан	86	101,4
Олігоетилгідридсилоксан	88	95,1
Олігометилсилоксан	83	117,3
Олігоетилсилоксан	84	138,6
Поліметилсилоксан	81	108,3
Поліфенілсилоксан	82	114,6
Немодифіковані поліметилфенілсилоксани	74...81	79,3...107,8
Модифіковані поліметилфенілсилоксани	73...80	80,0...98,4
Органосилікати	79	105,4
Перхлорвінілова емаль	74	100,0



1 – фенопласт; 2 – фенопласт + поліфенілсилоксан; 3 – фенопласт + поліметилфенілсилоксан

Рис. 2 – Дериватограми композицій

1988. – 252 с.

Окрім відзначених особливостей оброблення кремнійорганічними сполуками підвищує термічну стійкість паперово-шаруватих фенопластів (рис. 2). Так, максимум екзотермічного ефекту термоокисної деструкції вихідного матеріалу зафіксовано за температури 390 °С, втрата маси при цьому становила майже 100 %. Найбільш інтенсивно цей процес відбувається за температури 250 °С.

Оброблення паперових фенопластів поліорганосилоксанами дозволяє зменшити максимуми їхньої термоокисної деструкції у випадку поліфенілсилоксанів до 467 °С, поліметилфенілсилоксанів – до 427 °С. Втрата маси відповідно зменшується до 87,8 і 69,7 %, а максимальна інтенсивність процесу відповідає 314 і 333 °С. Тобто модифікування поверхні паперових фенопластів кремнійорганічними сполуками підвищує їхню термічну стійкість.

Висновок. На прикладі целюлозовмісних матеріалів (паперу ЕН-70 і шаруватих фенопластів на його основі) показана принципова можливість покращення їх фізико-технічних властивостей (водовідштовхування, механічної міцності, термостійкості) шляхом обробки кремнійорганічними сполуками різних видів. Дана порівняльна оцінка ефективності застосування останніх.

Список використаної літератури

1. Основы технологии переработки пластмасс / С. В. Власов, Э. Л. Калинин, Л. Б. Кандырин и др. ; под ред. В. Н. Кулезнева и В. К. Гусева. – М. : Химия, 2004. – 596 с.
2. Брок Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / Т. Брок, М. Гротеклаус, П. Мишке. – М. : Пэйнт Медиа, 2004. – 548 с.
3. Пащенко А. А. Кремнийорганические покрытия для защиты от биокоррозии / А. А. Пащенко, В. А. Свидерский. – К. : Техніка, 1988. – 136 с.
4. Карякина М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина. – М. : Химия, 1988. – 252 с.