



ЧУППИНА С.В. ЖАБРЕВ В.А.

# ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

С.В. Чуппина, В.А. Жабрев

# **ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

«Литео», 2016

УДК 621.315.61: 66.017: 678.84  
ББК 24.72/74+34.663+35.74/75  
Ч92

**РЕЦЕНЗЕНТЫ:**

член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор  
Николаев А.И. (ИХТРЭМС КНЦ РАН)

доктор технических наук, профессор, академик АИН  
им. А.М. Прохорова Пугачев С.И. (ГНЦ РФ ОАО «Концерн «Морское  
подводное оружие – Гидроприбор»)

В оформлении обложки использована репродукция картины «Вид на  
Пушкинский дом», 2015 г. творческого коллектива Artemis.

**Чуппина С.В., Жабрев В.А.**

Ч92 Органосиликатные материалы/ С.В. Чуппина, Жабрев В.А. –  
СПб: Издательство «Литео», 2016. – 182 с.

**ISBN 978-5-00071-597-0**

Изложены основные физико-химические закономерности формирования долговечных органосиликатных материалов, нашедших применение в качестве температуроустойчивых покрытий с особыми адсорбционно- и электрофизическими свойствами, а также в качестве высокотемпературных клеев и вакуумноплотных герметиков. Дается общая характеристика этого класса композиционных материалов, получаемых при введении в кремнийорганические полимеры силикатных и оксидных наполнителей, рассмотрены технологические нормы их получения, применения и основы классификации.

Монография предназначена для научных работников, конструкторов, технологов и инженерно-технических работников промышленных предприятий, студентов и аспирантов, специализирующихся в области материаловедения, химии и технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, кремнийорганических и других полимерных композитов и адгезивов.

**ISBN 978-5-00071-597-0**

© Чуппина С.В., Жабрев В.А., 2016  
© Литео, 2016

*Посвящается научным сотрудникам  
Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова*

## **Введение**

Органосиликатные материалы широко применяются в качестве температуроустойчивых электроизоляционных покрытий, высокотемпературных клеев и вакуумноплотных герметиков в строительстве и производстве строительных материалов, для защиты объектов, сооружений и оборудования от атмосферной коррозии, в реставрационных работах, в химической промышленности, энергетике, приборо-, судо-, авиа-, ракето- и машиностроении.

При разработке физико-химических принципов технологии органосиликатных материалов в свое время произошла интеграция теорий полимерного композиционного материаловедения и химической технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Для получения этих многофункциональных материалов используют органосиликатные композиции, представляющие собой суспензии слоистых гидросиликатов, пигментов и функциональных добавок в растворах кремнийорганических полимеров.

Особенности состава и структуры органосиликатных материалов обуславливают возможность их использования в экстремальных условиях: при действии солнечной радиации, ионизирующего излучения, повышенной влажности, обледенения, промышленных и радиационных загрязнений. Они сохраняют работоспособность в широком интервале температур: от минус 196 до плюс 1500 °С; являются трудногорючими; противостоят вибрации, оказывают фунгистатическое действие. Их применяют во всех климатических условиях в качестве атмосферостойких материалов, специальных антиобледенительных и дезактивируемых, термостойких электроизоляционных покрытий, клеев, герметиков. Ниже температуры начала деструкции пленкообразователя органосиликатные материалы работают как градиентные полимерные адгезионные слои и соединения с достаточно широким интервалом рабочих температур. Выше температуры начала деструкции пленкообразователя — как терлостойкие гибридные органо-неорганические и неорганические материалы, формирование которых происходит в результате химических реакций, межфаз-

ных взаимодействий продуктов термоокислительной деструкции и структурирования полиорганосилоксанолов с наполнителями и продуктами их высокотемпературных превращений, твердофазных реакций и структурных изменений.

Несмотря на наличие отдельных монографий, посвященных данной тематике, опубликованные в период до 1980-х годов книги не охватывают полностью накопленную и, тем более, не освещают появившуюся в последние годы информацию. Некоторая часть из них содержит лишь отрывочные справочные сведения о свойствах этих материалов в исходном состоянии и схематично — сведения о технологии изготовления суспензий и способах формирования покрытий, герметиков и клеев. В известных немногочисленных изданиях, посвященных рассматриваемым системам, как правило, нет систематизированных данных, существенные элементы взаимосвязи в ряду «состав — технология изготовления и применения органосиликатных композиций — структура и свойства материалов — долговечность и эксплуатационная надежность материалов» отсутствуют или носят фрагментарный характер. Вследствие служебного характера тематики, публикации не содержат прямых сведений о составе и специфических свойствах органосиликатных материалов. В связи с появлением в конце 1970-х монографий, классификация органосиликатных материалов, отражающая природу пленкообразователя и назначение, отчасти способствовала систематизации накопленного опыта, но не сделала рассматриваемые в опубликованных работах взаимосвязи более очевидными, хотя и оказалась полезной для инженерной практики и способствовала росту спроса на эти материалы. Вместе с тем в настоящее время интерес к органосиликатным материалам — температуроустойчивым функциональным адгезионным слоям и соединениям с особыми адсорбционно- и электрофизическими свойствами — постоянно растет.

Расширение областей практического применения этого класса материалов, необходимость в разработке новых видов органосиликатных покрытий, клеев, герметиков с улучшенным комплексом свойств делают актуальным издание книги, в которой собран воедино и обобщен накопленный опыт их исследования, разработки и применения.

В предлагаемой вниманию читателя монографии систематизированно изложены основные физико-химические закономерности формирования долговечных органосиликатных материалов с заданными энергетическими характеристиками поверхности, способно-

стью к дезактивации в случае радиационного загрязнения, к проявлению антиобледенительного эффекта, материалов с высокой нагревостойкостью.

В монографии использованы данные авторов и итоги сбора, критического анализа и обработки известного с учетом современных теоретических представлений, важнейшие результаты исследований в области механохимии, химии и технологии дисперсных систем и полимерматричных композитов, химии поверхности слоистых силикатов, кинетики и механизма межфазных взаимодействий, теории стеклообразного состояния, опубликованные в открытой печати.

Авторы надеются, что книга окажет практическую помощь научным работникам, конструкторам, технологам и инженерно-техническим работникам промышленных предприятий, будет полезна студентам и аспирантам, специализирующимся в области материаловедения, химии и технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, кремнийорганических и других полимерных композитов и адгезивов.

## ГЛАВА 1

# Становление и развитие материаловедения органосиликатных композиций

### 1.1 Разработка физико-химических и технологических основ производства и применения органосиликатных композиций

Начало исследований в области органосиликатных композиций (ОСК) [1, 2] относится к первой половине 1950-х гг.: в 1953 г. Институтом химии силикатов имени И. В. Гребенщикова АН СССР (теперь ИХС РАН) было получено правительственное задание на разработку термовлагоэлектроизоляционных, стойких в условиях влажных тропиков покрытий и герметиков для проволочных резисторов. Решение указанной задачи было возложено на лабораторию кремнеорганических соединений, которой в то время заведовал доктор химических наук, профессор Ленинградского государственного университета имени А. А. Жданова Борис Николаевич Долгов (1894–1959) — крупный специалист по органическому катализу [3], автор первой в мире монографии по химии кремнийорганических соединений, вышедшей в 1933 г. [4].

С успешного решения этого задания [5–8] зародилось и стало энергично развиваться в ИХС АН СССР новое материаловедческое направление «Химия и технология органосиликатных композиций». Сразу же после первых положительных практических результатов были начаты исследования, направленные на создание и развитие физико-химических представлений о процессах изготовления органосиликатных суспензий, отверждения органосиликатных материалов (ОСМ) в естественных условиях и при повышенных температурах, при нагревании ОСМ до высоких температур (700 °С и выше). На начальных этапах внимание исследователей было сосредоточено на изучении свойств материалов, вопросах технологии и применения.

Необходимо подчеркнуть, что период зарождения и становления этого нового материаловедческого направления, 1950–1960-е годы, совпал с начальным этапом развития отечественной химии кремнийорганических высокомолекулярных соединений [9, 10], с оформлением физической химии полимеров в самостоятельную дисциплину [11–14]. В те годы теория межфазных взаимодействий в системе



«покрытие — металлическая подложка», так называемая теория переходного слоя [15–20], кинетика гетерофазных реакций при формировании и эксплуатации покрытий [21–23] находились в зачаточном состоянии. Сведения о старении полимерных композиционных материалов под действием разнообразных физических, химических и биологических факторов были малочисленны, противоречивы или отсутствовали вовсе, эти явления в то время еще не получили адекватного физико-химического описания [24–27]. Кроме того, большинство общепринятых сегодня закономерностей взаимодействий в наполненных полимерных системах и адгезионных соединениях не были известны, и многие вопросы, связанные с изучением поверхностных явлений в полимерах [28–35], стабилизации полимеров [36], нуждались в экспериментально-теоретической проработке.

Другими словами, специалисты ИХС АН СССР были первопроходцами в области создания долговечных, температуроустойчивых, электроизоляционных наполненных слоистыми силикатами и оксидами переходных металлов полиорганосилоксановых материалов, получивших название органосиликатных. Органосиликатное материаловедение уже на раннем этапе своего существования служило не только удовлетворению запросов практики, но, и находило решения разнообразным задачам фундаментального характера. В те годы для разработки новых материалов с заданными свойствами широко использовалась методология экспериментального моделирования, достаточно трудоемкая, не всегда оправданная. К концу 1950-х годов химико-технологические основы материаловедения ОСК были разработаны. Благодаря таланту, огромному труду и истинному подвижничеству специалистов ИХС РАН с середины 1950-х в ИХС АН СССР выпускались опытные партии ОСК и уже к началу 1960-х годов было организовано промышленное производство ОСК на заводе им. Н. А. Морозова (Всеволожский р-н Ленинградской области).

## **1.2 Вопросы терминологии, классификации и обозначения органосиликатных композиций**

Известно, что термин «органосиликатные» (ОС) был предложен Николаем Павловичем Харитоновым (1918–1985), доктором технических наук, Заслуженным деятелем науки и техники РСФСР, Лауреатом Государственной премии СССР. Это понятие стали употреблять, начиная с 1962–1963 гг., для обозначения нового класса



композиционных материалов, получаемых на основе многокомпонентной органодисперсионной системы органический и/или кремнийорганический пленкообразователь — силикат — оксид. В понятие «органосиликатные» вкладывался особый смысл — отличительное качество ОС материалов в ряду полимерных, керамических, стеклокерамических, стеклокристаллических композитов, способность ОСМ сочетать ценные функции полимеров с повышенной теплоустойчивостью и химической устойчивостью силикатов и тугоплавких оксидов [37].

Строго говоря, термин «органосиликатные композиции» имеет широкое смысловое значение и может быть использован для обозначения всех композиционных материалов, в которых присутствуют в качестве обязательных компонентов органические (или элементоорганические) вещества и силикаты [2, 38].

К органосиликатным материалам могут быть отнесены также органические и элементоорганические производные силикатов, т.е. продукты химической модификации поверхности силикатов органическими и элементоорганическими соединениями. В группе композиционных органосиликатных материалов, отличающихся тем, что в них органические и силикатные составляющие распределены по всему объему, могут быть выделены два крайних случая: в одном — матрицу образует органический (элементоорганический) полимер, в другом — матрица образована веществом силикатной природы и является, неорганической. К органосиликатным материалам могут быть причислены многие виды известных пластмасс, пластбетоны, полимерцементные и полимерсиликатные бетоны, аппретированные стеклянные волокна и ткани, некоторые носители неподвижной фазы в газожидкостной и газовой хроматографии, носители ферментов в технологии биокатализа, асбопрессоволокниты, вспененные асбестосодержащие теплоизоляционные материалы и др.

Однако впервые термин «органосиликатные материалы» (ОСМ) был введен в науку в 1962 г. и получил широкое употребление применительно к тому типу материалов, которые представляют собой композиции органических (или элементоорганических) полимеров, силикатов и оксидов. В указателях к американскому справочному библиографическому изданию «Chemistry Citation Index» термин «organosilicate» однозначно сопоставлен с фамилией Харитонов-ва Н. П. [39].

В связи с двойственностью понятия «органосиликатный» классификация новых материалов происходила в несколько этапов.

Первоначально ОСМ делились на группы, имевшие буквенные обозначения А, АС, В, ВН, П, С, Т, Ц и др., к которым добавлялись цифровые и буквенные индексы. Например, в 1972 г. был введен ГОСТ 5.1496–72. «Органосиликатный материал марки ВН-30ДТС. Требования к качеству аттестованной продукции». К концу 1970-х гг. специалистами Института Харитоновым Н.П. и Кротиковым В.А. была разработана более обоснованная классификация ОСМ и введена новая система обозначений [1]. При создании новой классификации было решено:

- 1) назвать органосиликатные материалы композициями, присвоив им буквенный символ ОС;
- 2) распределить все известные и вновь разрабатываемые материалы на группы по основному функциональному назначению;
- 3) в обозначениях не кодировать все или многие признаки состава и структуры материалов, а отразить только вид полимерной основы.

Для разделения ОСК по основному назначению были выбраны следующие группы с кодовым обозначением по ГОСТ 9825–73 «Материалы лакокрасочные. Классификация и обозначения»:

Атмосферостойкие 1, например, ОС-12-03.

Специальные 5, например, ОС-51-03.

К этой группе относятся радиационностойкие, антиобледенительные покрытия, покрытия для разметки микробиологических стекол, тензометрические клеи.

Маслобензостойкие 6, например, ОС-67-01.

Химически стойкие 7, например, ОС-74-01.

Термостойкие 8, например, ОС-82-01.

Электроизоляционные 9, например, ОС-92-18.

Для того чтобы отразить принадлежность полимерной основы ОСК к тому или иному виду пленкообразователей, было определено 7 типов полимерного компонента, тем самым определялась вторая цифра в обозначении.

Полиорганосилоксан (ПОС) не модифицированный, например, ОС-51-03.

ПОС+органический полиэфир, например, ОС-12-03.

ПОС+эпоксидный полимер, например, ОС-13-04.

ПОС+фторорганический полимер, например, ОС-74-01.

ПОС+пековые или битумные материалы, например, ОС-15-06.

ПОС+другие кремнийорганические (КО) соединения (кроме полиорганосилазанов), например, ОС-56-11.

7) ПОС+ полиорганосилазан, например, ОС-67-01.

Таким образом, кодовое обозначение ОСК составляется из пяти частей.

**Первая** выражена словом «композиция» и отражает принадлежность данного вида материалов к композиционным.

**Вторая** — аббревиатура ОС. Она означает, что в составе композиции обязательными компонентами являются элементоорганические, в частности КО, и органические полимеры, а также силикаты.

**Третья** — составная, выраженная цифрами, обозначающими принадлежность данной композиции к определенной группе по основному назначению и относит связующее к определенному виду.

**Четвертая** — числовая, указывает порядковый регистрационный номер композиции внутри группы по основному назначению. Таким образом, регистрация вновь разрабатываемых ОСК производится строго по группам функционального назначения.

В ряде случаев композиции, различающиеся по цвету, зарегистрированы под одним номером, что означало, что состав композиции, за исключением пигментной части, идентичен. Цвет указывает **пятая часть** кодового обозначения, выраженная словами и показывающая цвет композиции после ее отверждения.

Например, «**композиция ОС-51-20 светло-зеленая**», выпускаемая по ТУ 88-3451-12205-24-07-2000 «Композиции органосиликатные защитные дезактивируемые ОС-51-16 и ОС-51-20», предназначенная для улучшения радиационной обстановки, рекомендованная для защиты оборудования и помещений АЭС, контейнеров транспортировки отработанного ядерного топлива, поверхности могильников радиоактивных отходов. Здесь число **51** указывает на принадлежность композиции к специальным, а именно, радиационностойким дезактивируемым (цифра **5**) и на то, что полимерное связующее в ней представлено немодифицированным полиорганосилоксаном (цифра **1**); **20** — регистрационный номер в группе специальных композиций, «**светло-зеленая**» — цвет после отверждения.

В заключении, следует отметить, что, как и любая другая, рассмотренная выше система классификации отражает далеко не все существенные стороны этих материалов.

В основу классификации композитов могут быть положены различные признаки: состав, механизм пленкообразования, способ нанесения, отношение к действию разнообразных физических и химических факторов, условия эксплуатации, внешний вид поверхности и т. д., наконец, стоимость. Если следовать такой схеме, то вкратце можно сказать следующее: ОСМ — это органодисперсионные системы, содержащие КО полимеры, в которых диспергированы природные силикатные наполнители и неорганические пигменты; это материалы с химическим типом пленкообразования; наносятся лакокрасочными методами; гидрофобные, светостойкие, негорючие, теплостойкие, электроизоляционные, радиационностойкие, матовые и полуматовые. Такая характеристика позволяет отличить ОСМ от других групп материалов, но оказывается не столь эффективной при сравнении одного ОСМ с другим.

Разработанная в конце 1970-х гг. новая классификация ОСК отразила понимание необходимости знаний условий эксплуатации материалов для определения требований к свойствам (а через них к составу и структуре) [40]. При всей кажущейся простоте новая классификация оказалась чрезвычайно полезной для потребителей ОСК и для специалистов по органосиликатному материаловедению. Новые обозначения, отражающие природу пленкообразователя ОСК и назначение материала, позволяли составить представление о качественном составе композиции, количественном соотношении в ней пленкообразователей и наполнителей, а также о наборе характеристических свойств.

### **1.3 Широкое применение ОСК различного назначения — основной итог 1970-х гг.**

К концу 1960-х — началу 70-х гг. была сформулирована физико-химическая концептуальная схема материаловедения ОСК [37, 41, 42]. К этому моменту были изучены химические и физические превращения в системах ПОС — силикат — оксид переходного металла в интервале температур до 1500 °С, выявлены основные закономерности механохимической обработки компонентов ОС суспензий [43], намечены некоторые методы повышения их седиментационной устойчивости [44]. Для большого круга ОСМ установлена взаимосвязь «состав — свойства».

В 1970-е годы активно идут исследования фазовых превращений в ОСМ в области температур до 1700 °С с привлечением широкого набора физико-химических методов [45]: дифференциально-термического анализа (ДТА) и дифференциальной термогравиметрии

(ДТГ), масс-спектрометрии, химического и хроматографического анализа, малоуглового рентгеновского рассеяния (МРР), рентгенофазового анализа (РФА), электронной микроскопии, ИК спектроскопии. Особое внимание уделяется изучению закономерностей взаимосвязи «состав — структура — свойства ОСМ» в широком интервале температур, а также влияние на указанную зависимость технологии подготовки силикатных компонентов, параметров отверждения, введения ультрадисперсных порошков металлов, тонкодисперсных стекловидных добавок [46–50]. В эти годы разрабатывается первое поколение радиационностойких легкодезактивируемых и антиобледенительных покрытий ограниченной цветовой гаммы.

К середине 1970-х по тематике ОСМ было получено около 30 авторских свидетельств СССР, названия которых говорили сами за себя: «Огнестойкое кремнеорганическое покрытие», «Эмали для повышения водо-, влаго- и маслостойкости изоляции классов «А» и «В» и выше оборудования», «Способ получения поверхностных обогревательных элементов для защиты от обледенения неподвижных поверхностей авиационных конструкций», «Способ получения термоэлектродных микропроводов», «Способ изготовления и применения гидрофобного и электроизоляционного покрытия из материала С-2 для защиты деталей и узлов радиоэлектротехнической аппаратуры и элементов проводной линии связи изделий ракетной техники», «Способ защиты термо-, влаго-, электроизоляционными кремнеорганическими покрытиями листов трансформаторного железа электротехнических аппаратов, в частности, листов ротора спирального электромагнитного насоса для циркуляции жидкометаллических теплоносителей при температурах 400–500 °С», «Органосиликатный материал ВН-15», «Органосиликатный материал низкотемпературного отверждения», «Способ защиты от коррозии трубопроводов», «Вакуумноплотный клей», «Композиция для антиобледенительного покрытия» и др.

ОСК нашли широкое применение в качестве разнообразных температуроустойчивых функциональных покрытий, высокотемпературных клеев и вакуумноплотных герметиков, различных паст и прессматериалов [1, 2, 47, 51–53]. К началу 1970-х гг. были разработаны и внедрены в промышленное производство ОСК ОС-12-01 и ОС-12-03, ОС-51-03, ОС-52-01, ОС-52-02, ОС-74-01, ОС-82-01, ОС-82-05 и другие марки, имеющие и в наши дни спрос и применение для решения как традиционных, так и новых задач, выдвигаемых потребностями современной техники.

Применение ОСК позволило поднять научно-технические разработки и уровень техники на новую качественную ступень, до появления ОСМ аналогичных изделий в Советском Союзе не выпускалось.

#### **1.4 Об относительной целостности материаловедения ОСК 1980-х**

К середине 1980-х годов материаловедение ОСК приобрело относительно целостный характер [2, 53, 54]: были конкретизированы основные физико-химические принципы создания ОСК, разработана методология исследований, собран обширный массив данных по применению ОСК различного назначения [1].

Вышедшие в середине семидесятых — начале восьмидесятых монографии [2, 47, 51–53, 56] и каталог-справочник «Органосиликатные композиции» [1] обобщили сведения об ОСМ, разбросанные по страницам множества изданий, преимущественно сборников Всесоюзных совещаний по жаростойким покрытиям, Всесоюзных и региональных конференций по химии и практическому применению кремнийорганических соединений. Появление перечисленных выше работ оказалось полезным для инженерной практики и способствовало росту спроса на ОСМ.

Однако вследствие служебного характера тематики публикации не содержали прямых сведений о составе и специфических свойствах ОСМ. В ранних работах рецептурно-технологические особенности материалов были в буквальном смысле зашифрованы, состав был обозначен некоторой комбинацией знаков. Появление классификации, отражающей природу пленкообразователя ОСМ и назначение материала способствовало систематизации накопленного опыта, но не сделало рассматриваемые в опубликованных работах взаимосвязи более очевидными. Важные для материаловедения ОСК положения излагались слишком кратко, тезисно, отрывочно. Вследствие этого, истинность и достоверность отдельных теоретических выкладок порой вызывала сомнение у сообщества исследователей-материаловедов. Кроме того, взаимосвязь в общепринятой сегодня для материаловедения цепочке «состав — технология изготовления и применения — структура — свойства ОСМ — долговечность и надежность в выбранных условиях эксплуатации» в ряде случаев была фрагментарной, существенные элементы этой взаимосвязи отсутствовали. Сложившаяся ситуация сдерживала развитие данной области знаний, тормозила разработку новых ОСМ.

Последующие годы ознаменовались дальнейшим развитием материаловедения ОСК. Прошедшие почти три десятка лет, конечно, ставили перед материаловедением ОСК новые задачи. Ниже перечислены некоторые из них: повысить теплостойкость, дезактивируемость, противокоррозионные, антиобледенительные и прочностные свойства материалов, вакуумную плотность герметиков, стабильность ОС суспензий; расширить сырьевую базу, цветовую палитру; снизить себестоимость; создать покрытия специального назначения светлых тонов, молниезащитные покрытия, для защиты проводов ЛЭП, электроизоляторов, варисторов; разработать стойкие к термоциклированию в широком диапазоне температур клеи для высокотемпературной тензометрии и др.

Необходимо подчеркнуть, что, несмотря на трудность перестроечных и постперестроечных лет, ограниченность средств и надвигавшийся кадровый голод, невозможность проведения крупномасштабных исследований материаловедение ОСК решало поставленные задачи вполне успешно. Эффективность этого направления материаловедения в последние годы в огромной степени была обусловлена тем, что в распоряжении исследователей был проверенный практикой опыт предыдущих поколений разработчиков ОСК.

### **1.5 Нормативно-технические документы на органосиликатные композиции**

Долгие годы материаловедение ОСК относилось к закрытой тематике. Тем не менее, благодаря огромной научно-организационной работе сотрудников-разработчиков появились новая классификация ОСК и соответствующие рекомендации в СНИПах, ГОСТах, инструкциях.

К первой половине 1980-х гг. были разработаны ГОСТ 9.406 «ЕСЗКС. Покрытия органосиликатные. Технические требования и методы испытаний», «Инструкция по применению органосиликатных композиций для противокоррозионной защиты металлических и других строительных конструкций, технологического оборудования и для декоративной отделки строительных материалов и фасадов зданий» РСН-40–81 Госстроя РФ, введена соответствующая информация об ОСК в ГОСТ 9.401 «ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов», в том числе в новую редакцию этого ГОСТ.



Ниже приводятся и другие нормативные документы общегосударственного и ведомственного значения, регламентирующие применение ОСК в строительстве и при ремонтных работах.

В СНиП 2.03.11–85 «Защита строительных конструкций от коррозии» включена композиция «ОС-12-03 (бывшая ОСМ ВН-30)» — см. Приложение 3 этого документа.

В СНиП 2.04.07–86 «Тепловые сети» были включены ОСК типа ОС-51–03 (Приложение 20, п.п. 2 и 3)<sup>1</sup>.

«Инструкция по противокоррозионной защите стальных конструкций сооружений МО» Министерства обороны СССР (ВСН 164–91/МО СССР).

«Инструкция по комплексной противокоррозионной защите металлических конструкций сооружений МО (ВСН-14–75/МО СССР).

«Инструкция по применению органосиликатной композиции для защитных покрытий стальных трубопроводов тепловых сетей» Монтажно-ремонтного управления СССР (ВСН 436–82/ММУ СССР).

В новой редакции 1992 г. химической энциклопедии [57] появляется раздел «Органосиликатные материалы, органосиликатные композиции».

Все это свидетельствовало о том, что термин «органосиликатные композиции», «органосиликатные материалы» становится общеизвестным, общепринятым, широко используемым повсеместно, что подтверждалось и данными по реализации ОСМ: спрос на ОСК до 1991 года регулярно возрастал. Так в 1960 г. объем промышленного выпуска этих материалов составлял всего 0.003 тыс. т/год, в 1965–0.08, в 1970–1.0, в 1980–5.0, в 1985–8.5, в 1990–9.8, в 1991–10.61 тыс. т/год [58].

В девяностых годах в связи с общим спадом производства в стране наблюдалось падение интереса к ОСК, что не могло не сказаться и на объеме промышленного выпуска этих материалов, в середине 1990-х объем достиг критического и не превышал 650 т/год, при этом приблизительно 90% составляли ОСК строительного назначения. В настоящее время, хотя объемы промышленного производства ОСК и возросли в сотни раз, тенденция преобладающего выпуска ОСК общестроительного назначения по-прежнему сохраняется.

<sup>1</sup> СНиП 2.04.07–86 в настоящее время не действует; заменены на СНиП 41-02-2003, в которые Приложение 20 «Виды покрытий для защиты наружной поверхности труб тепловых сетей от коррозии» не было включено.

В 2003 году цех № 3 ГУП завода им. Морозова, традиционно выпускавший ОСМ, был выделен в ЗАО «Морозовский химический завод», основной продукцией которого стали промышленные лакокрасочные материалы. С 2009 г. Морозовский химический завод наряду с органосиликатными начал производить материалы на основе ПОС под зарегистрированной торговой маркой «Армокот».

На рынке отечественных ОСМ в настоящее время в России действует ряд игроков, продукция которых различается и по качеству, и по ассортименту: товары в ряде случаев имеют торговую марку и не являются совершенными заменителями по техническим характеристикам. Среди производителей, заслуживающих доверие, можно также назвать ООО «Стройлайн» (Санкт-Петербург), ООО «НПП «Спектр» и ООО «Термика» (г. Новочебоксарск). Другими словами, структура рынка ОСМ может быть отнесена к «конкуренции немногих», т.к. действующие производства в РФ немногочисленны. В то же время желающих войти в этот рынок в качестве производителей и, в большей степени, продавцов ОСМ по-прежнему много.

На протяжении всей истории материаловедения ОСК разработчики совместно с заинтересованными организациями совершенствовали технологию их изготовления и применения, развивали научно-методическую базу исследований, разрабатывали новые ОС покрытия, клеи, герметики.

Накоплен колоссальный опыт применения ОСК. Сегодня существует более 160 рецептур ОСК, большая часть которых разработана для изделий спецтехники, ответственного назначения, особых жестких агрессивных условий эксплуатации, для обеспечения надежности и долговечности узлов и конструкций.

Современному материаловедению ОСК приходится решать не только традиционные задачи и вопросы технического регулирования, связанные с вводом в производство, выпуском и применением новых и уже известных ОСМ. Существуют определенные проблемы охраны интеллектуальной собственности, в частности патентного и авторского права, главным образом, из-за спорного происхождения задействованных на ряде производств технологий и фальсификации продукции, встречаются нарушения антимонопольного законодательства.

## ГЛАВА 2

### Состав и свойства органосиликатных композиций и материалов

ОСК представляют собой суспензии тонкодисперсных слоистых силикатов, неорганических или органических пигментов в растворах КО олигомеров, содержащих различные целевые модификаторы (отверждающие агенты, пластификаторы и т. д.) [1, 2, 59–61].

#### 2.1 Пленкообразователи

В качестве пленкообразователей, как правило, используются промышленные КО лаки [62], получаемые методом гидролитической сополиконденсации смесей ди- и трифункциональных органохлорсиланов. Синтезируемые этим методом термореактивные олигомеры имеют достаточно сложную структуру со случайным распределением фрагментов линейного, циклического, разветвленного, циклолинейного, лестничного строения (рис. 2.1).

Циклолинейные олигоорганосилоксаны постулируются гипотетически, поскольку объективных и прямых методов определения наличия в структуре молекул встроенных в цепь циклов до настоящего времени нет. Их присутствие выводится статистически из баланса моно-, ди- и трифункциональных звеньев. Наличие циклов в цепях приводит к повышенной реакционной способности олигомеров к нуклеофильным и электрофильным реагентам, которые могут вызывать раскрытие циклов и их полимеризацию [63].

Получаемые продукты представляют собой смесь олигомеров различной молекулярной массы, имеющих также различное молекулярное строение. В связи с этим данные ИК, ЯМР спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии и др. позволяют устанавливать среднее относительное содержание отдельных молекулярных фрагментов, что дает возможность впоследствии конструировать статистически усредненную модель молекулярной структуры олигоорганосилоксанов [64].

Рассматриваемые пленкообразователи содержат метильные и фенильные радикалы у атома кремния, имеют в качестве концевых силанольные группы. Например, содержание «остаточных» концевых силанольных групп для полидиметилфенилсилоксанов (ПДМФС) состава  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{1.0}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1.5})_{1.37}]_n$  по данным ИК спектроскопии не превышает 0.6 мас.% [65]. Существование «остаточных» силанольных групп обусловлено особенностями метода получения данных ПОС: в процессе

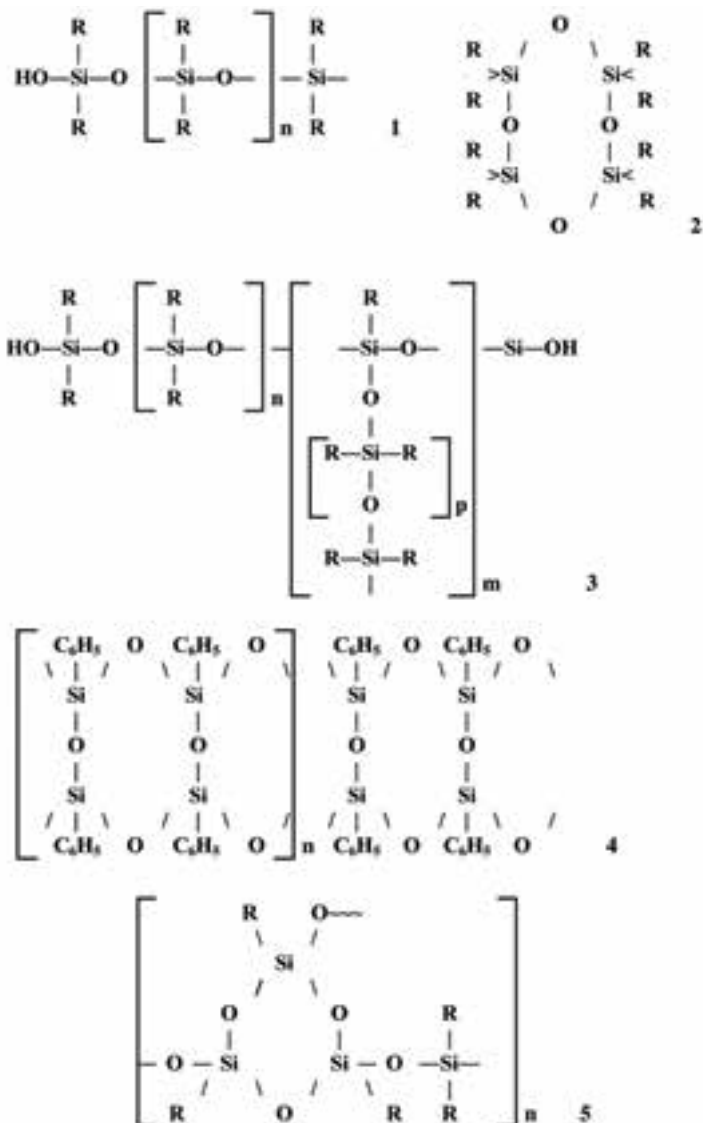


Рис. 2.1 – Строение фрагментов олигоорганосилоксанов:  
 1 — линейное; 2 — циклическое; 3 — разветвленное; 4 — лестничное;  
 5 — циклолинейное.

одновременного гидролиза смесей различных органохлорсиланов образуются промежуточные силандиолы и силантриолы, в результате реакции ангиドロконденсации которых образуются полимерные продукты с различными органическими радикалами. Однако процессы согидролиза протекают неполно и приводят к низкомолекулярным продуктам со сравнительно большим числом SiOH групп, поэтому дополнительно проводят процессы каталитической или термической конденсации [62].

Используемые ПОС характеризуются достаточно широким молекулярно-массовым распределением. Например, среднечисловая молекулярная масса ( $M_n$ ) отдельных фракций промышленных полиметилфенилсилоксанов (ПМФС), ПДМФС изменяется в интервале 3 000–15 000, наиболее представительной, как правило, является фракция с  $M_n$ , равной 6 000–8 000 [66]. Активно используются как немодифицированные КО полимеры, так и модифицированные органическими полимерами, например, полиэфиром, акрилатами, глифталевой, эпоксидной смолами. В табл. 2.1 представлены промышленные КО лаки, используемые в качестве пленкообразователей ОСК.

Многочисленные свойства ПОС принято рассматривать как следствие, во-первых, наличия в основной цепи силоксановой Si — O — Si связи (табл. 2.2), и, во-вторых, химического строения [67, 68] (рис. 2.1). Теплостойкость, погодостойкость, негорючесть, диэлектрические свойства, стойкость к действию излучений, дугостойкость и устойчивость к коронному разряду, обусловлены наличием в полимере силоксановой связи. Гидрофобность, морозостойкость, проницаемость, характеристики зависимости свойств от температуры, физико-механические свойства определяются природой органического радикала у атома кремния, молекулярной и надмолекулярной структурой ПОС. Соответственно, наличие силоксановых связей в рассмотренных выше КО пленкообразователях предполагает возможность перехода ОС покрытий, клеев и герметиков в неорганический материал с сохранением эксплуатационных свойств.

Отличительная черта ОСМ состоит в возможности двух режимов функционирования

1) до температуры деструкции КО пленкообразователя покрытие работает как лакокрасочное, клей, герметик работают как полимерные материалы с достаточно широким интервалом рабочих температур;

2) выше температуры начала деструкции — как высокотемпературные неорганические материалы, формирование которых происходит в результате реакций взаимодействия продуктов термоокислительной

**Таблица 2.1 — КО связующие для высокотемпературных ОС покрытий, клеев, герметиков**

№	Марка	Состав	
1	2	3	
1	КО-921	$[(CH_3)_2SiO]_{1,0}(C_6H_5SiO_{1,5})_{1,25}]_n$	
2	КО-922	$[(CH_3)_2SiO]_{1,0}(C_6H_5SiO_{1,5})_{0,87}]_n$	
3	КО-923 (бывш. К-57)	$[(CH_3)_2SiO]_{1,0}(C_6H_5SiO_{1,5})_{1,0}]_n$	
4	Смола 133–101 (бывш. К-40)	$[(CH_3SiO_{1,5})_{0,95}(C_6H_5SiO_{1,5})]_n$	
5	КО-08	$\{(C_6H_5SiO_{1,5})_{1,0}[(CH_3)_2SiO]_{0,5}[CH_3(C_6H_5)SiO]_{0,5}\}_n$	
6	КО-915 (бывш. К-44)	$\{(C_6H_5SiO_{1,5})_{1,0}[(CH_3)_2SiO]_{1,33}\}_n$ Полимер лака модифицирован органическим полиэфиром № 315, который синтезируют из касторового масла, диэтиленгликоля, малеинового и фталевого ангидридов.	
7	КО-815 (бывш. ФГ-9)	Раствор фенолполисилоксановой (ФПСО) смолы Ф-9 и полуфабриката ФХ-02 в толуоле или ксилоле.	
8	КО-075	$\{(C_6H_5SiO_{1,5})_{1,0}[(CH_3)_2SiO]_{0,04}\}_n$ Полимер лака модифицирован глифталевой смолой марки ГФ-085 в количестве 30 % к массе КО полимера.	
9	КО-945	Представляет собой 65–70 %-й раствор в толуоле блок-сополимера, продукта соконденсации олигометилфенилсилоксана с эпоксидным олигомером ЭД-20. Отвердители — низкомолекулярный полиамид ПО-300 и полиэтиленполиамин.	

	Назначение
	4
	Отличается пониженной температурой сушки, хорошими диэлектрическими свойствами, влаго- и грибостойкостью. Применяется для пропитки стеклянной оплетки проводов и кабелей. Лак можно применять в качестве нагревостойкого пропиточного и покровного средства, выдерживающего температуру до 250 °С, а также для защиты электрических машин и аппаратов от действия влаги и грибковой плесени.
	Применяется в качестве клеящего состава в производстве гибкого нагревостойкого стеклослюдинита, используемого в электрических машинах и аппаратах с изоляцией класса нагревостойкости Н, а также в электрических машинах и аппаратах, кратковременно работающих при температуре до 250 °С.
	Предназначается для пропитки обмоток электрических машин и аппаратов, длительно работающих при 180–200 °С или в условиях повышенной влажности, а также кратковременно — при 250–300 °С.
	Предназначается для изготовления формовочного стеклослюдинита и стекломикафолия.
	Предназначается для изготовления защитных эмалей, пригодных для длительной работы при 300–500 °С.
	Предназначается для пропитки стеклянной изоляции обмоточных проводов, эмалирования и подклейки стекловолокна, для изготовления проводов.
	Применяется для изготовления жаростойкой ФПСО-алюминиевой эмали № 9. Эмаль применяется для покрытия деталей, работающих при температуре ≤ 450+500 °С (в частности: для покраски автомобильных радиаторов, деталей компрессорных установок и коммуникаций, аппаратуры и коммуникаций химических заводов и т. д. Эмаль пригодна также для лакировки картона, бумаги и тканей в условиях уменьшения воспламеняемости).
	Предназначается для изготовления термостойкой эмали КО-835.
	Предназначается для изготовления электроизоляционных покровных эмалей холодной сушки.



**Таблица 2.2 — Сопоставление особенностей расщепления связей в группировках Si — O — Si и Si — O — C**

Физический фактор или химический реагент	Si—O—Si	
1	2	
1. Температура	Термически стабильны.	
2. Электронный удар	Образуются полимерные пленки.	
3. Электрический разряд	Диссоциация протекает в две стадии: быстрая потеря одного или нескольких метилов и замедленное отщепление силоксановых и других группировок. Разрыв C—H, Si—C, Si—O связей.	
4. УФ-облучение	Рвутся связи C—H и Si—C, расщепления связи Si—O не происходит.	
5. Протонные кислоты • серная кислота $H_2SO_4$  • азотная кислота $HNO_3$  • хлорная кислота  • галогенводороды (HCl, HI)  • кислородсодержащие кислоты фосфора	В $H_2SO_4$ (конц.) расщепляется.  Расщепляет связь труднее, чем серная.  Хлорная кислота легко расщепляет уже при комнатной температуре.  Соляная кислота — менее активна, чем $HNO_3$ и $H_2SO_4$ . Йодистый водород — легко расщепляет связь в присутствие йода или брома.  Расщепляют связь с трудом в отсутствии катализатора.	
6. Простые и сложные эфиры	Сложные эфиры расщепляют связь.	
7. Ангидриды неорганических кислот • серный ангидрид • фосфорный ангидрид • борный ангидрид	Расщепление силоксанов протекает через образование циклического переходного комплекса, в котором электрофильный центр реагента связан с силоксановым кислородом, а нуклеофильный — с атомом кремния.	

	<b>Si–O–C</b>
	<b>3</b>
	Термическая устойчивость падает с увеличением длины и разветвленности радикала алкоксигруппы.
	Вызывает расщепление.
	Образуются полимерные пленки.
	Расщепляет при комнатной температуре.
	<p>Расщепляют Si–O–C уже в мягких условиях.</p> <p>Расщепляют Si–O–C.</p> <p>То же</p> <p>То же</p> <p>Взаимодействие приводит к образованию спиртов и соединений, содержащих Si–O–P.</p>
	С простыми эфирами реагирует в редких случаях. Со сложными — по схеме трансэтерификации с образованием новых алкоксисиланов и сложных эфиров. В отсутствие катализатора реакции идут медленно.
	При взаимодействии образуются: продукты внедрения $\text{SO}_3$ по связи Si–O; простые эфиры и соединения, содержащие группировку Si–O–P; триалкилбораты или боросилоксаны.

8. Гидроксиды металлов	Легко расщепляют группировку Si–O–Si.	
9. Галогенсиланы	Активность хлорсиланов при взаимодействии с силоксанами падает с уменьшением числа атомов хлора в молекуле.	
10. Аммиак	В отсутствие протон-донорных соединений при обычных условиях не расщепляют.	
11. Гидролиз	В отсутствие катализатора силоксаны устойчивы к действию воды даже при повышенной температуре.	
12. Алкоголиз	$\equiv\text{SiOSi}\equiv + \text{ROH} \leftrightarrow \equiv\text{SiOH} + \text{ROSi}\equiv$ Обратимость реакции обуславливает получение смеси термодинамически более устойчивых циклосилоксанов.	

деструкции ПОС с минеральными компонентами, а также твердофазных реакций и структурных изменений, происходящих в ОСК.

Выделение, подчеркивание данного характеристического признака ОСК представляется важным, поскольку наглядно показывает, каким образом ОСМ отличаются от других полимерных (карбоцепных) и неорганических композиционных материалов. В зависимости от выбранного интервала температур ОСМ ведет себя по-разному, в ОСМ есть скрытые резервы.

Высокую реакционную способность ОСК в широком интервале температур, как главную отличительную черту ОСК, отмечали исследователи-материаловеды, разработавшие физико-химические основы производства и применения ОСМ [54, 55].

В этом отношении очень показателен стенд-плакат (рис. 2.2), представленный на тематической выставке «Органосиликатные материалы, их свойства и применение в строительстве и промышленности строительных материалов» (Москва, 6–11 апреля 1981 г.), организованной Госстроем РСФСР и ИХС АН СССР. Отмечались следующие этапы «жизни» ОСМ:

- 1) механохимический процесс получения ОС суспензии;
- 2) формирование пространственно-сшитой структуры полимерного композиционного материала;

Продолжение таблицы 2.2

	Типичный продукт — силанолат.
	Реакция протекает либо как обмен алкоксигруппы на атом галогена, либо по типу гетерофункциональной конденсации.
	Расщепление не происходит.
	В зависимости от строения их способность гидролизоваться меняется в широких пределах.
	$(C_2H_5O)_4Si + CH_3OH \rightarrow (C_2H_5O)_2Si(OCH_3)_2 + 2C_2H_5OH$

3) образование неорганического материала в результате взаимодействия продуктов деструкции полимера с неорганическими наполнителями;

4) образование новых кристаллических и стекловидных фаз в результате высокотемпературных превращений.

Особенности строения макроцепей ПОС этого класса обуславливают и ряд недостатков, присущих данным пленкообразователям. К их числу, прежде всего, относятся невысокие физико-механические свойства, неудовлетворительная стойкость в жидких агрессивных средах и растворителях, необходимость высокотемпературного отверждения, наличие токсичных ароматических растворителей (толуола, ксилолов) [10, 62, 66, 69–71].

Для преодоления перечисленных выше недостатков известны следующие способы: наполнение и армирование полимерных пленок; совмещение с органическими полимерами, содержащими полярные группы; использование отверждающих агентов; введение в органическую часть молекулы функциональных групп (CN, COOH, NCO, OH, CH=CH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, Br, Cl и т. д.) и др. Все эти приемы, за исключением последнего [72–76], широко применяются при разработке и использовании ОСМ.

## ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**Организационные материалы (ОМ)** — продукты химического производства жилищно-коммунальных (ЖК) организаций, полиуретанов, смол и т.д.

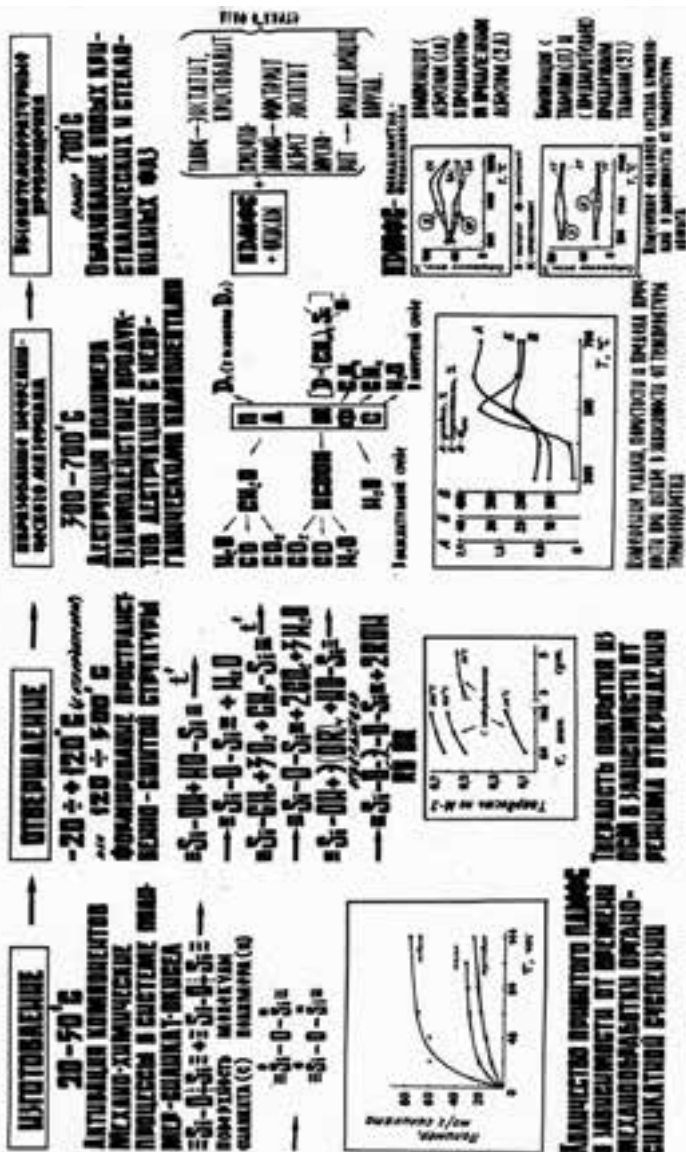


Рис. 2.2 Стенд-плакат «Органосиликатные материалы», представленный на тематической выставке в 1981 г.

## 2.2 Пигменты и наполнители

В отличие от обычных лакокрасочных материалов в состав ОСК для температуроустойчивых защитных покрытий и других ОСМ вводят главным образом неорганические пигменты [77–84] и наполнители [82, 84–86] (табл. 2.3–2.5).

Таблица 2.3 – Назначение и химический состав неорганических пигментов для ОСК

Цвет пигмента	Назначение пигментов и химический состав		
	декоративно-защитные	противокоррозионные	целые
Белые	Диоксид титана анатазной и рутильной формы $\text{TiO}_2$ Цинковые белила $\text{ZnO}$	<b>Ахроматические пигменты</b> Фосфат цинка $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ Титанаты магния, бария, алюминия $\text{MgTiO}_3$ , $\text{BaTiO}_3$ , $\text{Al}_2(\text{TiO}_3)_3$ Алюминат цинка $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ Титанаты меди, кобальта $\text{CuO} \cdot n\text{TiO}_2$ , $\text{CoO} \cdot n\text{TiO}_2$ Диоксид циркония $\text{ZrO}_2$ Оксид бария $\text{BaO}$ Перекись бария $\text{BaO}_2$
Черные	Технический углерод (сажа) $\text{C}$	Оксид марганца (IV) $\text{MnO}_2$	Оксид меди $\text{CuO}$
Желтые	Свинцовый крон желтый $\text{PbCrO}_4$ Свинцовый крон лимонный $\text{PbCrO}_4 \cdot n\text{PbSO}_4$ Железооксидный желтый $\text{FeO}(\text{OH})$ Охра природная $\text{Fe}_2\text{SiO}_5$ Железооксидный $\text{Fe}_2\text{O}_3$	<b>Хроматические пигменты</b> Стронциевый крон $\text{SrCrO}_4$	Титано-никелевый пигмент $\text{TiO}_2 \cdot x\text{NiO} \cdot y\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot z\text{Cr}_2\text{O}_3$ Титанат железа (III) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$ Оксид ванадия (V) $\text{V}_2\text{O}_5$
Красные и коричневые	Сурик железный природный (75–87 мас. % $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) Свинцово-молибдатный крон $7\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4$	Свинцовый сурик $\text{Pb}_3\text{O}_4$	Сульфоселенид кадмия $\text{CdS} \cdot n\text{CdSe}$
Синие	Железная (берлинская) лазурь $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{K Fe}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Ультрамарин $n(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2) \cdot \text{Na}_2\text{S}$	—	Оксид кобальта $\text{CoO}$ Синий кобальт (алюминат кобальта) $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
Зеленые	Оксид хрома $\text{Cr}_2\text{O}_3$ Изумрудная зелень $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Фосфат хрома $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Титанат хрома $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$ Алюминато-хромиты и хромиты кобальта $n\text{CoO} \cdot m\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot z\text{Al}_2\text{O}_3$

**Таблица 2.4 – Основные свойства некоторых пигментов для ОСМ**

Пигмент	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Показатель преломления	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Укрывистость, г/м <sup>2</sup>	Разбеливающая способность, усл. ед.	Маслосеимость, г/100 г	Дисперсность, мкм
Диоксид титана рутил анаказ	4200 3850	2.72 2.55	7-20 9-15	25-40 30-45	1500-1800 1150-1200	17-20 20-25	0.2-0.4 0.3-0.5
Цинковые белита	5500	2.05	6-10	100-140	190-200	12-18	0.5-1.0
Фосфат цинка	3000	-	3.4-3.5	30-35	-	30-35	-
Титанат магния	3700	2.12	2	60	250-350	40-45	0.5-2.0
Свинцовый крон	6000	2.42	9.4-15	60	-	10-15	0.5-0.8
Титано- никелевый	4300	-	2.5-3.0	40.0-45	-	20-25	-
Охра	2700-3400	3.5-5.0	-	65-115	-	35-40	0.3-0.4
Желтый FeO(OH)	3800-3900	-	11-17	12-20	-	35-70	0.4-5.5
Красный Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4500-5000	1.80	5-9	6-8	-	25-35	0.5-0.7
Ультрамарин	2350	1.52	3-14	120	-	35-45	0.5-5.0
Железная (берлинская) лазурь	1850	1.60	35-120	10	-	40-60	0.02-0.10
Кобальт синий	3400-3700	-	30.0-35	70-80	-	40-60	-
Оксид хрома	5000-5220	2.5	6-7	8-12	-	18-25	0.3
Фосфат хрома	2400	-	12.0-15.0	70-75	-	60-65	-



**Таблица 2.5 — Свойства наиболее распространенных наполнителей ОСМ**

Название и химическая формула	Форма частиц	Размер частиц, мкм	Маслоемкость, (г на 100 г)	$n_D$	$d$ , г/см <sup>3</sup>	pH водной вытяжки	Твердость по Моосу
<b>Природные механически диспергируемые наполнители</b>							
Асбест хризотилковый $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	Волокнистая	–	15–5	1.53–1.57	2.4–3.2	10.3	2.5–4.0
Слюда-мусковит $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	Пластинчатая слоистая	15–100	40–90	1.57–1.59	2.7–3.1	7.5–7.7	2–3
Тальк $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	Пластинчатая, чешуйчатая (лепестковая)	5–40	15–70	1.54, 1.59, 1.59	2.8–3.20	8.1–9.6	1
Барит (тяжелый шпат) $BaSO_4$	Зернистая	10–70	6–14	1.64	4.4–4.6	6.5–7.0	3.0–3.5
<b>Синтетические наполнители</b>							
Аэросил $SiO_2$	Сферическая	0.007–0.015	170–300	1.45	1.95–2.3	3.6–4.3	–

В случае ОСМ определяющим при выборе пигмента является область применения и соответствующие эксплуатационные характеристики свойства [1] (табл. 2.6).

**Таблица 2.6 — Обобщенные свойства отвержденных ОСМ**

Прочность при ударе по ГОСТ 4765, Н·см (кгс·см) Прочность при изгибе по ГОСТ 6806, мм	250–500 (25–50) 3–15
Твердость по ГОСТ 5233, усл. ед.	0.3–0.7
Адгезия к стали, алюминию по ГОСТ 15140, (метод решетчатых надрезов), баллы	1–2
Адгезия к стали по методу нормального отрыва, МПа	2–7
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см, при 20 °С при 500 °С	$10^{12} - 10^{15}$ до $10^9$
Электрическая прочность при 20 °С, кВ/мм	5–50
Тангенс угла диэлектрических потерь	0.008–0.1
Диэлектрическая проницаемость	3.0–6.0
Теплостойкость, °С, длительно (кратковременно)	300–700 (1200)
Стойкость покрытия к изменению температуры, °С	От – 60 до +300
КТЛР, $\alpha \cdot 10^5$ , град <sup>-1</sup>	2.50–2.85
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0.3–0.6
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)	0.6–1.5
Радиационная стойкость в полях $\beta$ - и $\gamma$ - излучений до поглощенной дозы, Гр (рад) в нейтронных полях, интегральная доза, т. нейтр./см <sup>2</sup> : паровоздушная среда, 280 °С, более 20 тыс. ч то же, более 10 тыс. ч, 150 °С	$10^6$ – $10^8$ ( $10^8$ – $10^{10}$ )  $1 \cdot 10^{14}$ $1 \cdot 10^{21}$
Коэффициент дезактивации $K_d = A_{\text{исх}} / A_{\text{остат}}$ по <sup>137</sup> Cs, <sup>144</sup> Ce	Соответствует ГОСТ Р 51102-97
Краевой угол смачивания водой, $\theta$ , град.	90–110
Адгезионная прочность пресного льда к Пк, МПа	0.1–0.2
Коэффициент рассеянного отражения света для покрытия, белого цвета и светлых тонов красного, зеленого, синего, коричневого, оранжевого цветов черного цвета	85–92 60–80 50–55

К настоящему времени накоплен обширный положительный опыт по использованию органических пигментов и красителей в рецептурах атмосферостойких ОС покрытий. Например, для атмосферостойкой ОСК ОС-12-03 возможно изготовление композиции любого цвета по каталогу RAL или образцам. Сегодня это не столько химико-технологическая проблема для специалистов по физике цвета, сколько организационно-производственная задача. Разработаны также декоративные ОС покрытия со специальными эффектами (перламутровым, металлическим).

Во всех остальных случаях, в рецептурах специальных, химстойких, термостойких, электроизоляционных ОС покрытий, высокотемпературных клеев и герметиков по-прежнему лидирующее место занимают неорганические пигменты: оксиды и соли переходных металлов.

Шаровые мельницы, являющиеся основным типом диспергаторов, применяющихся в настоящее время в производстве ОСК, ограничивают использование в рецептурах ОСК оболочковых пигментов.

В составе высокотемпературных клеев и герметиков используют только термостойкие, в том числе и тугоплавкие, неорганические наполнители.

Наиболее распространенными наполнителями ОСК являются следующие природные механически диспергируемые наполнители [85–89], которые могут быть отнесены к группе белых наполнителей: хризотилвый асбест ( $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), слюда-мусковит ( $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), тальк ( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), барит ( $\text{BaSO}_4$ ), синтетический наполнитель аэросил ( $\text{SiO}_2$ )<sub>n</sub> [90–92].

Особенности кристаллической решетки слоистых гидросиликатов определяют не только геометрическую анизотропность частиц, но и достаточно высокую химическую инертность, а также реологические характеристики ОСК, декоративные, физико-механические и защитные свойства ОС покрытий, клеев, герметиков, а также возможность перехода ОСМ в неорганический материал.

Разная твердость перечисленных выше наполнителей (от 1 для талька до 3.5 для барита) наряду с различными дисперсностью, маслосемкостью, спектрально-колористическими показателями и характеристическим отношением (отношение наибольшего размера частиц наполнителя к наименьшему) позволяют эффективно влиять на свойства ОСК на различных стадиях производства и применения [43, 54, 55, 77, 93–98].

### 2.3 Смесевые пленкообразователи

Совмещение ПОС со смолами может производиться как простым механическим способом, так и в процессе так называемого реакционного смешения компонентов, при котором могут осуществляться физические и химические взаимодействия между молекулами разноименных компонентов смеси [99]. Как правило, при реакционном смешении образуются материалы с более высокими показателями, чем при физическом. Для композиций, получаемых при простом смешении, взаимодействие компонентов, как правило, окончательно завершается лишь в процессе отверждения.

Равновесия в системах «растворитель — два полимера» привлекают внимание исследователей не только в прикладном материаловедческом, но и в теоретическом аспекте. Полная термодинамическая совместимость полимеров, под которой подразумевается образование всеми компонентами однофазной системы с молекулярным распределением веществ, является исключением. Малую совместимость полимеров, растворенных в общем растворителе, обычно объясняют следующим образом [100]. Результат взаимодействия двух компонентов зависит от соотношения двух членов уравнения для свободной энергии — теплового и энтропийного, поэтому для совместимых полимеров должно наблюдаться большое отличие пары полимер — полимер от пары полимер — растворитель. Если во втором случае растворение идет преимущественно за счет энтропийной составляющей для свободной энергии, которая несоизмеримо выше теплового, то для пары полимеров энтропийный член очень мал и результат взаимодействия определяется преимущественно тепловым вкладом. Малая величина изменения энтропии в этом случае обуславливается тем, что количество способов, которыми можно разместить макромолекулу первого компонента среди макромолекул второго, мало отличается от количества способов, которыми размещается эта макромолекула в окружении подобных ей макромолекул первого компонента.

Имеются и другие понятия совместимости компонентов [101]. В частности, говорят о кинетической совместимости полимеров, подразумевая под этим продолжительное сохранение высокой дисперсности одной из сосуществующих фаз в среде другой фазы. В этом случае система «растворитель + полимер 1 + полимер 2», полученная смешением двух растворов образует две несовместимые фазы, но, как правило, на первой стадии размеры частиц диспергированной фазы

очень малы. Если их слияние происходит настолько медленно, что смесь успевают переработать в готовое изделие, материал, покрытие, то такие смеси (в действительности эмульсии) называют кинетически устойчивыми. Известен также термин «эксплуатационная совместимость», который означает, что полученная принудительным диспергированием система расслаивается настолько медленно, что не вызывает изменения основных характеристик материала, превышающего допустимые пределы. Кинетическая устойчивость и эксплуатационная совместимость обусловлены очень высокой вязкостью полимерных растворов, особенно концентрированных.

К числу первых работ в области модифицирования физических и механических свойств ПОС следует отнести разработку пленкообразующих систем на основе ПОС близкого, но все же отличающегося строения. Например, эксплуатационно-совместимые смеси пластифицированных алкидами полифенилсилоксанов (ПФС) и ПМФС — связующие широко известных композиций типа ОС-12.

Позднее, для получения специальных антиобледенительных ОСК, композиций с низким грязеудержанием, были подобраны саморасслаивающиеся кинетически неустойчивые системы КО полимеров, существенно различающихся по своему строению [102–105]. В последующих поколениях ОСМ, удалось добиться сочетания долговременного антиобледенительного эффекта с атмосферостойкостью в различных климатических зонах.

Введение в ПОС органических полимеров, естественно, приводит к снижению теплостойкости ОС покрытий, как правило, ухудшается также глянец и цвет при нагревании. Вместе с тем этот способ позволяет достигнуть существенных успехов в получении качественных долговечных материалов, не требует больших затрат на разработку новых методов синтеза и новых технологических процессов, и поэтому ему по-прежнему уделяется должное внимание при составлении рецептур ОСК [106–111]. Такой подход в целом соответствует современным общемировым тенденциям расширения ассортимента пленкообразователей за счет использования хорошо известных апробированных полимеров.

## **2.4 Функциональные добавки**

ОСК, состоящие только из механохимически обработанных и диспергированных в полимерном растворе грубодисперсных пигментов и силикатных наполнителей (с дисперсностью твердых ча-

стиц более 40 мкм), имеют легко обнаруживаемые на практике недостатки: оседание наполнителей, образование трудно размешиваемых плотных осадков, дефекты покрытий при нанесении ОСК на вертикальные поверхности.

Для улучшения малярно-технических свойств, в частности, повышения седиментационной устойчивости, стабильности при хранении, розлива ОС суспензий, в них необходимо вводить реологические добавки [44, 112–114]. В настоящее время существует достаточно широкий ассортимент разнообразных добавок, позволяющих стабилизировать жидкие лакокрасочные материалы и покрытия, регулировать их технологические свойства, однако, большинство из них предназначено для вододисперсионных систем. В случае ОСК их применение сдерживается и необходимостью сохранения высокой теплостойкости, особых свойств поверхности покрытий.

Следует подчеркнуть, что сочетание ПОС, слоистых силикатов и неорганических пигментов является характеристической чертой состава ОСК, которая, наряду со способом изготовления, определяет комплекс свойств ОСМ (см. табл. 2.6).

## **2.5 Растворители и разбавители**

ОСК представляют собой многокомпонентные органодисперсионные системы, в качестве дисперсионной среды служат ароматические растворители — толуол или ксилол, что обусловлено особенностями синтеза КО лаков. Для ПОС толуол и ксилол являются термодинамически хорошими растворителями [115]. КО пленкообразователи с этими растворителями образуют однородные системы во всех областях концентраций и широком диапазоне температур.

Для разбавления ОСК применяют не только толуол, ксилолы, но и в качестве разбавителей — смесевые растворители Р-4, Р-5 (ГОСТ 7827), 645, 646 (ГОСТ 18188) в количестве, не превышающем 10–15 мас. %. При сильном разбавлении качество покрытий ухудшается, особенно заметным образом в случае градиентных ОС покрытий — радиационностойких дезактивируемых ОС покрытий и антиобледенительных атмосферостойких ОС покрытий.

Использование растворителей с низкими температурами замерзания (толуол: минус 94.99 °С; о-ксилол: минус 24 °С; м-ксилол: минус 47.87 °С) дает возможность хранения и применения ОСК при отрицательных температурах. Для климатических условий нашей страны иногда именно это качество является решающим при выборе ЛКМ.

Диапазон температур, при которых ОС покрытия наносятся и отверждаются: от минус 20 °С до плюс 35 °С. При этом даже в условиях отрицательных температур межслойная сушка не превышает двух часов, при температуре нанесения выше плюс 5 °С этот срок сокращается до 30 минут. Металлоконструкции практически невозможно отгрузить, доставить на объект, складировать, а за тем смонтировать, не повредив покрытия. Несмотря на применение специальных стропов и пакетирования при отгрузке, в ряде случаев может возникать проблема окраски в «полевых» условиях. При использовании ОСК существует возможность устранения дефектов покрытий, в любое время года, не создавая теплый контур в месте окраски конструкций. Однако это становится возможным только при выборе растворителя соответственно времени года, температуре окружающей среды, кратности воздухообмена.

Растворители в составе ОСК, как и в случае других ЛКМ, являются «временными» компонентами, применяются для обеспечения требуемых реологических и малярно-технологических свойств композиций, вместе с тем существует взаимосвязь между видом используемого растворителя и свойствами сформированного покрытия.

Наиболее существенно на свойства покрытий влияют остаточные растворители. Удаление их при эксплуатации обуславливает нестабильность свойств покрытий во времени, а выделение в окружающую среду ухудшает санитарно-гигиенические характеристики покрытий и ограничивает их применение.

Удержание остаточных растворителей в покрытии связано с процессом их формирования, для которого можно выделить следующие стадии [116]:

- 1) испарение растворителя из жидкой пленки, зависящее в основном от давления растворителя над раствором пленкообразователя;
- 2) удаление растворителей из практически сформированного покрытия, определяемое диффузионными процессами; растворители, содержащиеся в покрытии к этому моменту, можно считать остаточными.

Растворители характеризуются малыми мольными объемами, поэтому они являются активными пластификаторами. Обычно действует правило: растворители с меньшим объемом легче диффундируют из пленки покрытия [117], при применении индивидуальных растворителей с малым мольным объемом образуются покрытия с



минимальным содержанием остаточных растворителей. Однако в этом случае увеличивается скорость испарения растворителя, что способствует быстрому завершению первой стадии пленкообразования и образованию поверхностной пленки, затрудняющей диффузию остаточных растворителей.

Удаление растворителей из пленки определяется температурой сушки и эксплуатации покрытия, т.к. коэффициент диффузии  $D$  зависит от температуры:

$$D = D_0 \exp(E_D/RT),$$

где  $E_D$  — энергия активации диффузии;

$D_0$  — константа, характеризующая диффузионные свойства полимера.

С повышением температуры летучесть растворителя также увеличивается вследствие возрастания при этом давления его насыщенного пара.

Если на первой стадии пленкообразования существенную роль играет давление паров растворителя, то на второй — концентрация растворителя в поверхностном слое пленки мала. При снижении концентрации растворителя в поверхностном слое до значения, при котором полимер переходит в стеклообразное состояние, коэффициент диффузии уменьшается скачкообразно.

Высокая скорость движения воздуха над поверхностью пленки на первой стадии пленкообразования также приводит к чрезмерно быстрому образованию градиента концентрации и появлению поверхностной пленки, которая задерживает к началу второй стадии значительно большее количество растворителя, чем при протекании первой стадии, в более мягком режиме.

Применение в качестве растворителя толуола в зимнее холодное время года, ксилола — летом позволяет регулировать должным образом малярно-технологические свойства ОСК и, в частности, скорость высыхания ОС покрытий.

Рассмотренные выше растворители относятся к легковоспламеняющимся жидкостям, их токсичность достаточно высока (для толуола и ксилола ПДК в воздухе рабочей зоны — 50 мг/м<sup>3</sup>), ОСК являются поэтому токсичными пожароопасными материалами, что накладывает определенные требования к охране труда и пожарной безопасности при работе с ними, а также к использованию средств индивидуальной защиты. Высушенное покрытие вредного воздействия на организм человека не оказывает.

## 2.6 Свойства органосиликатных покрытий, клеев, герметиков

Анализ адгезионно-когезионных взаимодействий и прочностных свойств позволяет говорить о том, что ОСМ обладают необходимым комплексом физико-механических свойств, чтобы функционировать в качестве покрытий, клеев и герметиков.

Большинство ОСМ проявляет теплостойкость в интервале температур (300–700) °С в течение продолжительного срока эксплуатации. Теплостойкость ОСМ значительно превышает термостойкость ПОС, взятых в индивидуальном состоянии или в композиции с несиликатными наполнителями (например, только с неорганическими пигментами или мелом) [69]. Исключение составляют атмосферостойкие ОС покрытия, для получения которых с целью расширения цветовой палитры используют органические пигменты. В этом случае теплостойкость покрытий не превышает 150–200 °С. Существуют термостойкие ОСМ, кратковременно выдерживающие воздействие температур 1000 °С и выше. Например, созданы ОСМ для высокотемпературной тензометрии, сохраняющие работоспособность при температурах до 1200 °С в течение 40 мин – 1 ч [118, 119].

Обращают на себя внимание высокие диэлектрические свойства ОСМ и способность сохранения уровня электроизоляционных показателей в условиях воздействия разнообразных физических и химических факторов [1, 2, 5–8, 47, 51, 52, 120, 121]. Тем не менее, с ростом температуры происходит снижение удельного объемного сопротивления до  $10^7$ – $10^9$  Ом·см при 700 °С, падение электрической прочности до 3–10 кВ/мм (при 700 °С) и резкое возрастание тангенса угла диэлектрических потерь при температурах выше 400–500 °С. Изменение диэлектрических характеристик с ростом температуры происходит не монотонно, согласуется с теми фазовыми превращениями, которые происходят в компонентах ОСМ [122].

ОСМ радиопрозрачны благодаря хорошим диэлектрическим свойствам и стабильности при высоких температурах. При нагревании в ПОС происходит отщепление органических радикалов вплоть до образования полимера  $[\text{SiO}_2]_n$ , который в противоположность продуктам разложения органических смол, сохраняет удовлетворительные диэлектрические свойства и некоторую остаточную прочность [123].

Определение коэффициента термического линейного расширения ( $\alpha$ ) для ОСМ сопряжено с большими трудностями, т. к. эти материалы являются покровными. Для непосредственного измерения

этой характеристики был использован метод двойного слоя — несколько видоизмененный «метод двойной нити», применяемый для определения  $\alpha$  стекла. Установлено, что  $\alpha$  ОС покрытий, клеев, герметиков превышает значения  $\alpha$  металлов. При длительном нагревании  $\alpha$  всех ОС покрытий уменьшается почти в одинаковой степени, особенно в первые 100 ч нагревания при температурах 350–450 °C: температурные коэффициенты линейного расширения (ТКЛР) ОС клеев ОС-52-01, ОС-92-19, ОС-96-21 падает до  $\sim 1.12 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , приближаясь к ТКЛР электротехнических сталей [2, 122]. ТКЛР ОСК ОС-52-07 желтая близок к ТКЛР ковара (сплав 29НК) и составляет  $(40\text{--}60) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  [1], ТКЛР ОСК ОС-52-08 желтая близок к ТКЛР керамики и составляет  $(60\text{--}75) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  [1]. Именно соответствие ТКЛР, а также относительно высокая, по сравнению с неорганическими клеями, эластичность ОС клеев (относительное удлинение 2–3%) является одним из основных определяющих факторов высокой адгезии ОСМ к металлическим подложкам в условиях циклических нагревов и охлаждения.

По теплофизическим свойствам (коэффициенту теплопроводности и удельной теплоемкости) ОСМ занимают промежуточное положение: они не проявляют ярко-выраженных свойств теплоизоляторов или теплопроводящих материалов [1, 2, 124–126]. На значения теплофизических свойств ОСМ решающее значение оказывает макроструктура материала: наличие, размер и характер пор, геометрические размеры образца [127].

ОСМ, содержащие в своем составе полиорганосилоксановые связующие, слоистые силикаты, оксиды и соли металлов, потенциально относятся к радиационностойким материалам [1, 2, 128–130], некоторые из них проявляют способность к дезактивации [131, 132].

Среди основных требований, предъявляемым к радиационностойким дезактивируемым покрытиям, следует отнести радиационную стойкость, слабую восприимчивость к загрязнению радиоактивными веществами и способность к эффективной дезактивации [133–136]. Эффективная дезактивация покрытий осуществляется, как правило, горячими растворами на основе моющих средств, а в случае глубокого загрязнения используются растворы, содержащие окислительно-восстановительные реагенты, поэтому при разработке покрытий данного назначения необходимо учитывать их стойкость к агрессивным средам.

ОС покрытия по радиационной стойкости, а также по ряду других физико-технических характеристик — электроизоляционным свойствам, теплостойкости — превосходят многие ЛКМ и поэтому широко используются в условиях радиационного воздействия, что объясняется высокой радиационной стойкостью фенолсодержащих КО пленкообразователей; высокой энергией Si — O — Si-связей в ПОС и слоистых гидросиликатах, входящих в состав ОСК, высоким содержанием наполнителей и неорганических пигментов.

Относительно последнего момента, в случае ОСМ, как и для покрытий на основе пленкообразователей другой природы, выполняется правило: матовые покрытия с высоким содержанием пигментов и наполнителей, при прочих равных условиях, оказываются более устойчивыми к действию облучения по сравнению с глянцевыми.

Установлено, что для покрытий ОС-12-01, ОС-12-03, ОС-51-03, ОС-74-01, ОС-82-01 характерна низкая диффузионная проницаемость по отношению к  $\beta$ -радионуклидам [137].

При сравнительном изучении радиационной стойкости покрытий при воздействии тепловых нейтронов при 40 °С на воздухе было установлено [138], что ОСК ОС-51-03, ОС-52-01 и ОС-82-01 выдерживают до начала разрушения интегральную дозу облучения, равную  $5 \cdot 10^{19}$  нейтр./см<sup>2</sup>. Радиационная стойкость покрытий в этих условиях убывает в ряду: кремнийорганические эмали КО-198, КО-826 и КО-88, эпоксидные эмали ЭП-525 ( $5 \cdot 10^{18}$  нейтр./см<sup>2</sup>) > эпоксидные эмали ЭП-274, ЭП-716 ( $1 \cdot 10^{18}$  нейтр./см<sup>2</sup>) > нитроэпоксидная эмаль ЭП-51, пентафталева эмаль ПФ-837 ( $2 \cdot 10^{17}$  нейтр./см<sup>2</sup>) > перхлорвиниловые эмали ХВ-16, ХС-527, ХВ-124 ( $1 \cdot 10^{16}$  нейтр./см<sup>2</sup>) > краски на натуральной олифе с железным суриком, лак 411 ( $1 \cdot 10^{14}$  нейтр./см<sup>2</sup>).

При изучении защитных свойств покрытий в паровоздушной среде в условиях действующих реакторов было установлено, что кремнийорганические покрытия КО-88, КО-198 и КО-826 разрушаются после 1,5–2 лет экспозиции при 200 °С, в то время как наполненные силикатами покрытия ОС-51-05, ОС-52-01 и ОС-82-01 оказываются стойкими в условиях нейтронного облучения в паровоздушной среде действующего реактора при флюенсе нейтронов от  $10^{21}$  (150 °С) до  $10^{14}$  нейтр./см<sup>2</sup> (280 °С) в течение 10–20000 ч, а в комбинации с металлизационным алюминиевым подслоем до 8 лет. Эпоксидные покрытия устойчивы лишь около 3000 ч при 90 °С и потоке нейтронов  $10^{14}$  нейтр./см<sup>2</sup>.

Покрытия из ОСК ОС-92-05 применяются в качестве электроизоляции термоэлектродов микротермопар (датчиков температуры), применяемых для измерения температуры в ядерных реакторах, радиационностойких до дозы облучения  $2.1 \cdot 10^{22}$  нейтр./см<sup>2</sup> [1]. Покрытия ОС-92-06, применяющиеся для электроизоляционной радиационностойкой защиты изделий электротехнического назначения, выдерживают облучение в плотных нейтронных полях ( $10^{13}$  нейтр./см<sup>2</sup>) в течение 5 000 ч, при этом электрические характеристики снижаются лишь на один — два порядка [1].

Однако большинство ОСМ не обладает способностью к эффективной дезактивации, т. е. характеризуются более высоким уровнем остаточного загрязнения, превышающим допустимый уровень радиоактивного загрязнения, установленный действующими нормами.

Одним из определяющих факторов процесса дезактивации является состояние поверхности, а химическая природа поверхности определяет возможность протекания реакций взаимодействия между ней и радиоактивным продуктом. Гладкие глянцевые поверхности материалов, химически инертных по отношению к продуктам, контактирующим с ними, загрязняются труднее, а дезактивируются легче, чем поверхности с микропорами и развитым рельефом [133, 134].

Многолетние исследования показали, что лучшей дезактивируемостью обладают ОС покрытия на основе немодифицированного ПДФС со следующей брутто-формулой:  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{1.0}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1.5})_{1.25}]_n$ . В этом полимере соотношение диметильных звеньев, ответственных за высокую гидрофобность и низкое грязеудержание, и фенилсесквиоксановых звеньев, ответственных за стойкость к действию высоких температур, радиации и агрессивных сред, оказалось оптимальным для радиационностойких дезактивируемых ОС покрытий. Пленки из этого полимера обладают высокой отмываемостью, остаточная активность составляет 1–3%.

В настоящее время в качестве радиационностойких дезактивируемых ОС покрытий применяются покрытия ОС-51-03 зеленая (серийная марка), ОС-51-16 и ОС-51-20 различных цветов (опытные марки) [131, 132, 139], их отличает длительное время защитного действия, радиационная устойчивость, термо- и химическая стойкость и другие качества, позволяющие использовать их на объектах атомной энергетики. Нанесения тонкого финишного слоя ( $20 \pm 10$  мкм)

ПДМФС приведенного выше состава позволяет повысить дезактивируемость покрытия ОС-51-03 [140], придать ему необходимые адсорбционно-десорбционные свойства в случае цветных (не зеленых) покрытий.

Покрытия ОС-51-03, отвержденные тетрабутоксититаном или борсодержащим силаном МФСН-В, поглощают йодистый метил и йод с высокой скоростью, пропорциональной концентрации веществ в газовой фазе, могут играть существенную роль в удержании изотопа йода-127 в пределах герметичной зоны при авариях, обеспечивая радиационную безопасность АЭС [141].

В области создания, внедрения и применения радиационностойких дезактивируемых ОС покрытий имеется ряд практических достижений. Несмотря на это, оценка результатов исследований влияния состава пигментно-силикатной части рецептур, условий формирования на способность покрытий к дезактивации ранее не всегда была однозначной. Отчасти это было связано с отсутствием надежных физико-химических критериев выбора характеристических свойств радиационностойких дезактивируемых ОСК и покрытий. Следует подчеркнуть, что и в случае ОС покрытий другого назначения подход к оценке показателей технической эффективности покрытий вплоть до начала 2000-х годов также не был последовательным.

## **ГЛАВА 3**

### **Роль межфазных взаимодействий и поверхностных явлений в технологии ОСК**

Обычно ОСК получают обработкой компонентов в шаровых барабанных мельницах, диспергаторах истирающе-ударного действия. Истирание представляет процесс измельчения твердого тела при одновременном действии сжимающих, растягивающих и срезающих сил (рис. 3.1 а). Разрушение ударом, т. е. разрушение твердого тела под действием динамической нагрузки, может быть реализовано различными путями: либо между двумя рабочими органами измельчителя (стесненный удар) (рис. 3.1 б), либо в результате его столкновения с рабочим органом измельчителя или другими твердыми телами в полете — свободный удар (рис. 3.1 в) [60, 142, 143].

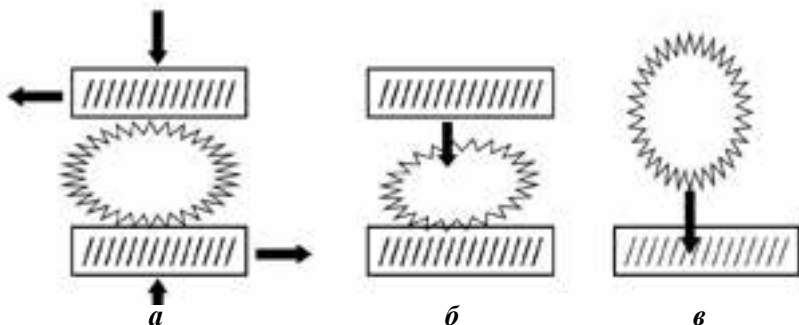


Рис. 3.1 Отдельные операции, применяемые в шаровых мельницах при механической обработке твердых веществ:

*а — истирание, б — стесненный удар, в — свободный удар [143].*

Для более эффективного использования истирающей способности мелющих тел используют фарфоровые цилиндры, имеющие отношение длины к диаметру около 1.5 и истирающую площадь в несколько раз большую, чем у шаров, (шары теоретически соприкасаются в одной точке, а цилиндры по образующей линии), и загружают корпус барабанной мельницы мелющими телами на 60% объема барабана.

Дисперсной фазой являются измельченные слоистые силикаты и оксиды металлов, а дисперсионной средой — растворы ПОС. Компоненты, взятые в соответствии с рецептурой ОСМ, в лабораторных условиях при скорости вращения 100–120 об/мин обрабатывают, как правило, в течение 48–72 ч. Силикаты и пигменты предварительно термообработывают при 200–300 °С в течение 3 ч с целью удаления адсорбированной влаги и газов.

Следует отметить, что механохимия на протяжении века своего существования концентрировалась вокруг проблем, связанных с механохимической активацией твердых тел. Наибольшая химическая активность достигается для состояний, далеких от равновесия, однако до недавнего времени химическая термодинамика неравновесных процессов была недостаточно разработана [144], и поэтому для анализа физико-химических проблем механохимии использовалась в основном кинетическая теория. Исследование процессов, происходящих при получении ОСК, также не выходили за рамки кинетического подхода [43].

### 3.1 О механохимической обработке полиорганосилоксанов и слоистых силикатов

Рассмотрим, прежде всего, предпосылки физического и химического взаимодействия компонентов в системе ПОС — силикат — растворитель [60, 142, 145]. К ним можно отнести полярный характер кремнийкислородных связей; близкие или совпадающие параметры этих связей в кристаллической решетке силиката и молекулах ПОС; высокую подвижность сегментов молекул ПОС; наличие гидроксильных групп на поверхности силиката и в полимере и, как следствие, возможность образования водородных связей с их участием; особенности строения природных слоистых силикатов, основные структурные мотивы которых — это гексагональные сетчатые листы, сформированные из сочлененных кремнийкислородных тетраэдров.

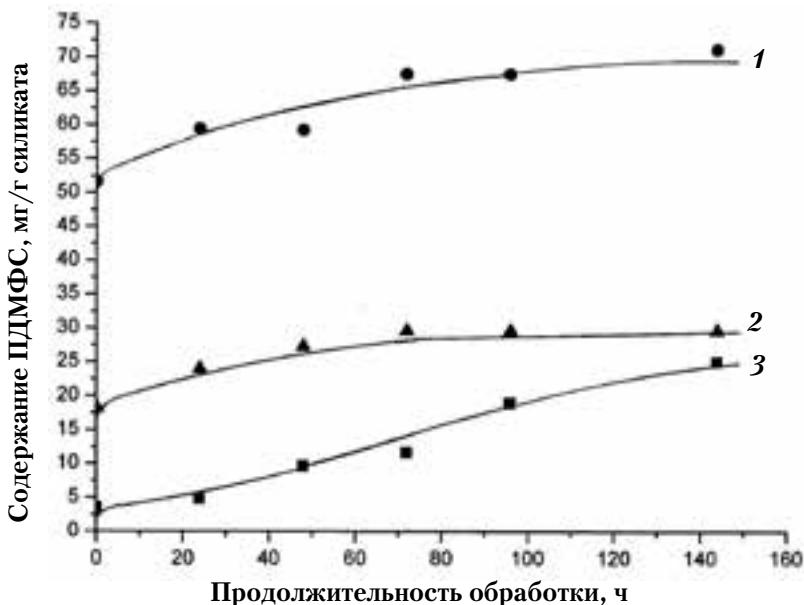


Рис. 3.2 Зависимость содержания ПДМФС в силикатах от времени обработки суспензии в шаровой мельнице (независимо от природы удерживающих его сил) по данным [43]: 1 — хризотиловый асбест, 2 — талек, 3 — мусковит.



При механохимической обработке компонентов ОСК с увеличением продолжительности возрастает содержание более мелких фракций дисперсной фазы. Присутствие полимера оказывает «смягчающее» влияние на процесс измельчения и на сопутствующее ему нарушение кристаллической решетки силикатов. Хризотилковый асбест и тальк с большим трудом, чем мусковит, поддаются помолу. По данным рентгенографии значительно ослабевают отражения [001] от базальных плоскостей силикатов, в наибольшей степени это свойственно мусковиту.

По данным химического анализа, с увеличением времени обработки возрастает концентрация углерода в силикатах. Уже при кратковременном простом перемешивании без механического воздействия происходит физическая адсорбция полимера, включающая образование водородных связей. В ходе обработки суспензий «силикат — раствор полимера» в шаровой мельнице имеет место химическая прививка молекул ПОС на поверхность силикатов: измельчение частиц дисперсной фазы не может не сопровождаться разрывом кремний-кислородных связей в тетраэдрических слоях силикатных решеток; одновременно механокрекингу подвергается и ПОС, происходит, по мнению авторов [43], взаимное насыщение свободных валентностей полимера и силиката.

Наибольшая концентрация физически связанного (адсорбированного) ПДМФС наблюдается у асбеста, что авторы объясняют его более развитой поверхностью, склонностью к набуханию, более высоким содержанием поверхностных гидроксильных групп по сравнению с другими силикатами. У мусковита после 30–40 ч обработки в шаровой мельнице большая часть полимера приходится, наоборот, на долю привитого за счет механохимического процесса. Тальк занимает промежуточное положение (рис. 3.2) [43].

Таким образом, в процессе продолжительной механохимической обработки в системе ПОС — силикат — растворитель наряду с повышением степени дисперсности силикатов и концентрации дефектов в их структуре, происходит разрыв отдельных связей в ПОС, и, как следствие, между силикатными и полимерными компонентами наряду с физическими возникают химические взаимодействия, интенсивность которых может быть разной в зависимости от природы используемых силикатов и пленкообразователей, соотношения полимер/силикат в рецептуре ОСМ. Анализ приведенных в работе [43] данных по рентгенографии, распределению частиц по размерам,

содержанию углерода в силикатах позволяет сделать именно такой вывод [60, 142, 145].

Тем не менее, в ряде работ, написанных в восьмидесятые годы прошлого века и более ранний период [2, 37, 41, 52, 55, 121, 146, 147], встречается определение: «ОСМ — продукты химического взаимодействия кремнийорганических (органических) полимеров, силикатов и оксидов» (рис. 2.2). Интересно обсудить вопрос, идет ли в данном случае речь об ошибочном выводе, распространении единичных явлений на всю систему или следует говорить о некорректности суждения, так как существовали и более последовательные точные определения.

Например, в каталоге [1] написано следующее: «Органосиликатные материалы получают на основе систем полиорганосилоксан (в более общем случае органический или элементоорганический полимер) — силикат — окисел. Эти материалы были названы органосиликатными потому, что их наиболее существенными и обязательными компонентами являются соединения, содержащие органические группы, и силикаты, причем между первыми и вторыми в процессе формирования материала возникают прочные, в том числе химические, связи, объединяющие составные части композиции в единую пространственно-сшитую структуру».

### **3.2 О поверхностном слое и роли поверхностных явлений**

Безусловно, процесс механохимической обработки твердых частиц в шаровой (вибрационной) мельнице или каком-нибудь другом дезинтегрирующем устройстве весьма сложен. Разнообразие химических и структурных превращений при механической обработке впечатляет: размельчение вещества преследует целью не только его химическую активацию, но и простое увеличение площади контакта реагирующих твердых частиц при поверхностных реакциях. При этом большая доля вещества переводится в состояние поверхностного слоя и роль поверхностных явлений возрастает. Важно следующее: механохимические процессы могут происходить и в объемной фазе твердого тела, и все-таки в основном твердые тела реагируют благодаря поверхностным реакциям. Состояние вещества в поверхностном слое изменено, что придает таким химическим реакциям свою специфику.

Поверхностный слой всегда находится в поле прилегающей фазы, а потому в нем проявляются закономерности, характерные для систем во внешнем поле — неоднородность и анизотропия. Поверхностный слой неоднороден в нормальном к поверхности направлении, причем неоднородность проявляется уже на расстояниях порядка молекулярных размеров. Вместе с тем эффективная толщина поверхностных слоев невелика и редко превосходит молекулярные размеры на порядок. Само появление сильной неоднородности в одном направлении уже приводит к анизотропии физико-химических свойств поверхностного слоя. Даже для жидкостей поверхностный слой отличается от объемной фазы наличием анизотропии тензора давления (это значит, что закон Паскаля в поверхностном слое жидкости не выполняется). Однако химический потенциал в поверхностном слое жидкости остается изотропным, и это связано с тем, что жидкая фаза, включая и поверхностный слой, состоит только из подвижных компонентов.

Совершенно иная ситуация для твердых тел, где трудно ожидать однородности химического потенциала неподвижного компонента: главная химическая особенность твердых тел состоит в неоднородности химического потенциала в поверхностном слое [144].

В зависимости от внешних условий в системе заданного химического состава решетка, которую образует неподвижный компонент, может менять свой тип (симметрию). В частности при изучении процессов дробления твердых тел было обнаружено удивительное явление: иногда в дисперсной фазе встречается совсем иная полиморфная модификация вещества, чем та, которая была взята для измельчения [144, 148, 149], т. е. происходит фазовый переход (первого или второго рода). К разряду полиморфных превращений условно относят и аморфизацию твердых тел [144].

Следовательно, в процессе получения ОСК, с механохимической точки зрения, функционально интересен только поверхностный слой силикатов,— химически активный монослой с центрами, различающимися по своей природе и реакционной способности [60, 142, 145].

Напомним, что связь Si — О в силикатных наполнителях полярна, поэтому взаимодействие полимеров с данными субстратами нельзя объяснить только реакциями функциональных групп [150]. В этой связи обратимся к адсорбционному аспекту рассмотренной выше работы [43].

### 3.3 Адсорбционный аспект взаимодействия

В рассматриваемом случае адсорбция ПОС на поверхности силикатов происходит из концентрированных растворов, в которых уже проявляются силы межмолекулярного взаимодействия между макромолекулами, в результате чего происходит образование молекулярных ассоциатов или агрегатов, природа которых в толуоле и других хороших (с термодинамической точки зрения) растворителях носит флуктуационный характер [28, 29, 30, 151]. Общей принципиальной особенностью адсорбции полимеров по сравнению с низкомолекулярными веществами является следующее: на адсорбцию определяющее влияние оказывает структура макромолекулы в растворе и сама структура раствора, на поверхность адсорбента переходят не изолированные макромолекулы, а вторичные структурные надмолекулярные образования. Другими словами, в случае адсорбции из концентрированных растворов следует говорить уже не о мономолекулярном покрытии поверхности, а моноагрегатном [29, 151, 152]. При этом, как и в случае адсорбции из разбавленных растворов, только часть сегментов макромолекул, входящих в клубок, непосредственно взаимодействует с поверхностью (рис. 3.3).

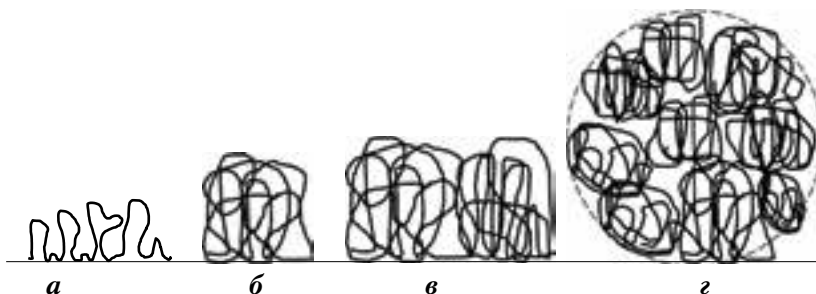


Рис. 3.3 Схематическое изображение адсорбции макромолекул из растворов разных концентраций [151].

Разбавленные растворы: *а* — адсорбированная «петлями» цепь; *б* — адсорбированный клубок. Концентрированные растворы: *в* — адсорбированные взаимодействующие клубки; *г* — адсорбированный агрегат клубков.

Преимущественная адсорбция агрегатов является результатом их пониженной растворимости по сравнению с молекулами, не вошедшими в агрегат, и большим числом сегментов, взаимодействующих с растворителем. В случае концентрированных растворов адсорбция

агрегатов сопровождается также и адсорбцией изолированных молекул, что определяет сложную структуру адсорбционного слоя и, в частности, зависимость величины адсорбции от количества внесенного в раствор адсорбента.

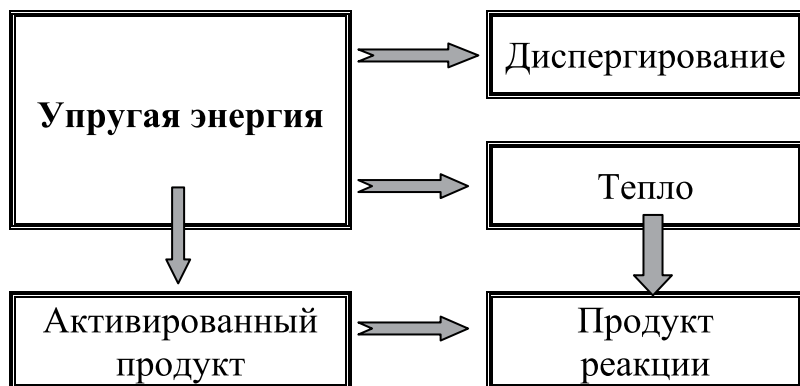
В данном случае необходимо учесть, что: упорядоченность в расположении полимерных молекул друг относительно друга и высокая степень регулярности в построении цепи приводят к ухудшению приспособляемости макромолекул к поверхности и взаимодействия с нею. Взаимодействие с поверхностью и адгезия зависят не только от химической природы полимера и наполнителя, но и от степени регулярности цепи и молекулярной упорядоченности полимера в надмолекулярных структурах. Взаимодействие этих структур с поверхностью и их взаимное расположение друг относительно друга — важный фактор, определяющий физико-химические и физико-механические свойства наполненного материала. Сказанное позволяет отнести к числу факторов, благоприятствующих взаимодействию силикатов и ПОС, помимо их структурно-химического соответствия, и нерегулярное строение последних [60, 142, 145].

### **3.4 О механохимических твердофазных процессах**

Существуют два основных физических процесса, которые могут приводить к возбуждению химических реакций в твердых телах: деформация кристаллов и их излом. В ходе этих процессов выделяется тепло, возникают сдвиговые напряжения и разрушения кристалла, обычно сопровождающиеся локальным подъемом температуры и давления, эмиссией света и электронов, разрывом химических связей на вновь образованных поверхностях и формированием вследствие этого центров с повышенной активностью. Основными химическими реакциями являются взаимодействия, протекающие на контактах между частицами твердого вещества и в носке трещины, а также короткоживущие центры реакции на свежесформированных поверхностях [153]. Именно образование дефектов, а не диспергирование и связанное с этим образование новой поверхности, является главным фактором, вызывающим изменение реакционной способности твердого вещества.

Необходимо учесть и еще одну особенность механохимической обработки в шаровых мельницах: импульсный характер этого процесса. Химические процессы происходят в твердом веществе не в течение всего времени его пребывания в диспергаторе, а только в

момент удара и еще некоторое время, в период релаксации поля напряжений, происходящей по различным каналам в зависимости от условий [154] (рис. 3.4). Энергия может расходоваться на образование новой поверхности, увеличение концентрации дефектов, переходить в тепло и, наконец, энергия может приводить к возбуждению химических реакций. Времена релаксации также могут быть самыми разными.



*Рис. 3.4 Релаксация упругой энергии при механохимической обработке твердых тел [154].*

Важно, что при механической обработке не успевают протекать вторичные процессы и происходит закалка первичных продуктов, образующихся на начальных стадиях процесса [148]. Вследствие образования на поверхности активных центров, а также повышения каталитической активности веществ (например, оксидов переходных металлов, силикатов) симбатно с нарушением кристаллической решетки, становится возможным протекание таких реакций, которые в обычных условиях не идут, более того, реакции могут идти по термодинамически невыгодному пути [148]. Обнаружено много систем, в которых идут прямые и обратные механохимические реакции [155].

Другая кинетическая особенность механохимических твердофазных реакций связана с тем, что существенное влияние на прочность кристаллов оказывают их размеры. С их уменьшением уменьшается вероятность возникновения дефектных участков в кристалле, в результате чего их прочность возрастает [149, 156], т. к. при некотором

предельно минимальном размере частицы, зависящем от физико-механических свойств материала, наблюдается переход от хрупкого разрушения к вязкому. Другими словами, концентрация дефектов, потенциально активных центров химических реакций, на поверхности твердых веществ по мере измельчения будет снижаться.

### **3.5 Особенности взаимодействий в системе полиорганосилоксан — силикат — неорганический пигмент**

Вернемся к рассмотрению нашей системы ПОС — силикат — неорганический пигмент [60, 142, 145]. Содержание активных функциональных групп в используемых ПОС не велико,  $\approx 1$  мас. %. Воздействие мелющих тел шаровой мельницы на раствор ПДМФС (без наполнителей) сначала приводит к некоторому снижению молекулярной массы полимера (от 6900 до 6650) и вязкости, а затем при 72-часовой обработке — к их возрастанию (до 7300) [157], присутствие наполнителей должно интенсифицировать этот процесс [28, 30]. В процессе механообработки содержание концевых групп изменяется: возрастает, уменьшается, колеблется около некоторого среднего значения. И, по-видимому, нельзя говорить о значительном возрастании их содержания в полимере в целом. Кроме того, под действием силового поля твердой поверхности может изменяться и электронная конфигурация макромолекул, их реакционная способность, не все функциональные группы ПОС к тому же оказываются равнодоступными. В растворе полимера диспергируются твердые частицы. Процесс идет на воздухе, уменьшаются размеры частиц измельчаемых силикатов и оксидов металлов, происходят глубокие физико-химические преобразования их структуры, образуется качественно новая поверхность частиц. Подвергаются механокрекингу и структурированию ПОС, адсорбируются молекулы ПОС, а также растворителя, кислорода, воды (промышленные образцы ПОС всегда содержат некоторое ее количество) на активных центрах поверхности силикатов и оксидов, т. е. имеет место конкурентная адсорбция. При этом обычные поверхностные реакции на твердых телах протекают преимущественно на локализованных «активных участках», составляющих лишь незначительную часть поверхности, так как большинство твердых поверхностей состоит из участков резко различной активности.

Кинетическая особенность механически стимулированной химической реакции силикатов с ПОС определяется тем, что происходит прививка КО полимера на поверхность силикатов. Реакционная гра-

ница раздела фаз будет определяться не всей поверхностью, а только ее долей, активной в химическом отношении. Гетерогенное химическое взаимодействие рассматриваемых компонентов будет лимитироваться скоростью подвода реагентов к поверхности силиката, т. е. диффузионной кинетикой. В нашем случае процесс лимитируется диффузией ПОС через неоднородные по структуре адсорбционные и граничные слои полимеров на поверхности раздела с твердым телом. Различия в структуре обусловлены разнородностью макромолекулярных и надмолекулярных образований, участвующих в создании слоев. Свой вклад вносят физически адсорбированные, а также привитые к поверхности силикатов ПОС разного строения (см. рис. 2.1), конформации цепи и молекулярной массы и, как следствие, слои отличаются плотностью, толщиной, структурно-механическими свойствами и т. д., т. е. возникают различные слои переменного состава. Для рассматриваемой реакции характерно внутридиффузионное сопротивление, замедляющее взаимодействие ПОС с измененной поверхностью силикатов.

С учетом всего сказанного можно констатировать, что вклад физической адсорбции в долю удерживаемого силикатом ПОС должен значительно превышать вклад механически стимулированной хемосорбции. Межфазные химические связи в процессе механохимического получения ОСК возникают, но это тип взаимодействия не является преобладающим.

Косвенным подтверждением этому выводу могут служить данные по седиментационной устойчивости ОСК [44, 114]. Именно для мусковитсодержащих суспензий характерна наименьшая стабильность при хранении: композиции расслаиваются, в них образуются плотные плохо размешивающиеся осадки силикатных и оксидных наполнителей.

Возвращаясь к поставленному ранее вопросу, следует подчеркнуть, что терминология механохимии даже на современном этапе развития не является строго регламентированной. По-видимому, определяя природу ОСК, можно сказать, что при совместной механохимической обработке компонентов в шаровых барабанных мельницах, при тонком диспергировании, в системе ПОС — силикат — неорганический пигмент — растворитель в результате их механической активации и механохимических реакций, сложной совокупности поверхностных явлений и межфазных взаимодействий происходит образование гибридного органо-неорганического композита — органо-силикатной композиции.



## ГЛАВА 4

# Процессы формирования органосиликатных покрытий, клеевых соединений, герметизирующих слоев

### 4.1 Нанесение органосиликатных материалов

ОСК наносятся методами лакокрасочной технологии (наливом, пневматическим распылителем, безвоздушным распылением, кистью, окунанием). Перед нанесением ОСК тщательно перемешивают до полной однородности по всему объему. Перед применением проверяют условную вязкость суспензии по ГОСТ 8420 по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм (ГОСТ 9070), доводят для пневматического распыления и окунаания — до 18–25, для безвоздушного распыления — до 35–45, для нанесения кистью или валиком — до 30–35 с. Для разбавления ОСК применяют толуол, ксилолы, смешанные растворители Р-4, Р-5 (ГОСТ 7827), 645, 646 (ГОСТ 18188) в количестве, не превышающем 10–15 мас. % [158].

Композиции хорошо наносятся известными методами лакокрасочной технологии. Практика показывает, что в большинстве случаев требуемая производительность достигается применением методов безвоздушного распыления. Используются аппараты «Вагнер», «Финиш», «Грако», «Кинг». В требуемых случаях можно применять и воздушное распыление (для окрашивания решетчатых конструкций), и кисть, и валик (при выполнении фасадных работ). По желанию потребителя на заводах-изготовителях рабочая вязкость ОСК может быть отрегулирована соответственно предполагаемому методу нанесения в интервале от 18 до 45 с. Например, завод «Стальконструкция» (г. Санкт-Петербург) в зимнее время заказывает, как правило, композиции с вязкостью 45 с, в летнее время — 20–25 с.

В ряде случаев, особенно на этапах внедрения ОСК в производство, потребители сталкиваются со следующими трудностями: при нанесении на конструкции малого размера коробчатого, круглого или уголкового сечения плоскости смежные с плоскостью нанесения покрываются так называемой «шубой». Особенно это, касается теплого времени года, когда при положительных температурах при нанесении (свыше +10 °С) ОСК на растворителе толуол высыхают, не успев «долететь» до поверхности, которая находится за пределами расстояния 200–300 мм от сопла краскораспылителя, особенно при

пневматическом способе нанесения. Заменой растворителя на менее летучий (на ксилол) при изготовлении и разбавлении до требуемой вязкости непосредственно перед нанесением, а также переход на безвоздушное распыление с применением сопел различного диаметра позволяет решить указанную проблему и повысить производительность нанесения.

ОС покрытия наносят в 2–3 слоя с естественной сушкой перед нанесением каждого последующего слоя при распылении и окунании в течение 20–30 мин, при нанесении кистью или валиком — в течение 40 мин (при положительной температуре и от 0 до минус 5 °С), 60–120 мин — при температуре от минус 5 до минус 20 °С независимо от метода нанесения.

Используют ОСК и в виде паст, консистенция которых определяется содержанием в них растворителя и может быть легко изменена уменьшением или увеличением его содержания. При этом необходимо следить, чтобы не нарушалась однородность материала в целом. Например, при содержании летучих в пасте ОС-82-05 в пределах 5–7 мас. % и в пасте ОС-11-07 в пределах 8–10 мас. % оба материала легко поддаются шприцеванию, под действием небольшого давления затекают в узкие (1–2 мм) зазоры и в процессе отверждения дают сравнительно небольшую усадку. Величина усадки в процессе отверждения заливочных композиций определяется содержанием в них летучих продуктов и минимальной температурой термообработки, при этом первый фактор имеет решающее значение. Пасты с содержанием летучих 4–10 мас. % дают усадку 3–8%. Следует иметь в виду, что снижение усадки материалов в изделиях за счет уменьшения содержания летучих продуктов сопровождается уменьшением подвижности паст и ухудшением их технологических свойств. В связи с этим для уменьшения усадки, как правило, используют следующий технологический прием при герметизации изделия, а именно подпрессовку в процессе отверждения пасты. При этом уменьшение объема материала, происходящее вследствие удаления летучих продуктов, компенсируется за счет поступления новой порции пасты, что предотвращает возникновение значительной усадки и растрескивание отвержденного материала.

## **4.2 Подготовка поверхности под нанесение**

Одним из важнейших факторов, влияющих на долговечность покрытия, является подготовка поверхности перед окраской. На гладкой поверхности покрытия разрушаются быстрее, чем на шероховатой.

той. Наличие следов жировых загрязнений снижает смачиваемость поверхности лакокрасочным материалом, что приводит к ухудшению адгезии формирующегося покрытия. Наличие под покрытием гигроскопичных веществ создает условия для осмотического перемещения влаги из окружающей атмосферы через слой покрытия, что существенно снижает его защитные свойства. Остатки ржавчины на стальных поверхностях способствует развитию подпленочной коррозии. Следы окалина на поверхности стали снижают защитные свойства покрытий, поскольку во влажных условиях окалина способствует локализации процесса электрохимической коррозии (окалина является катодом по отношению к поверхности стали). Все это обычно известно, однако, не всегда к операциям подготовки поверхности под нанесение относятся с должной ответственностью.

Рекомендуется очистка поверхности металла от окалина и продуктов коррозии до степени 2 по ГОСТ 9.402, т. е. до степени, при которой «при осмотре невооруженным глазом не обнаруживаются окалина, ржавчина, пригар, остатки формовочной смеси и другие неметаллические слои». Этому примерно соответствует степень Sa 2 по европейскому стандарту ИСО 8501-1:1988. Необходимо также обеспыливание и обезжиривание поверхности. Поверхность бетона, штукатурки, кирпича не должна иметь жировых, смоляных пятен. Влажность поверхностного слоя на глубину 8–10 мм не должна превышать 5–8 мас. %.

При подготовке поверхности бетона можно использовать гидроструйную и механическую обработку.

Гидроструйная обработка бетона с применением установок сверхвысокого давления — это наиболее технологичный и производительный способ. Дополнительным преимуществом является более щадящий, по сравнению с механической очисткой, по отношению к бетону режим. Относительными недостатками являются высокая стоимость оборудования и некоторые ограничения в возможности применения.

Механическая очистка значительно проигрывает гидроструйной обработке в технологичности, но имеет и некоторые преимущества. Это более низкая себестоимость работ за счет меньшей амортизации оборудования, возможность применения в любых условиях, в том числе и там, где технология действующего производства не допускает использование пыльных и мокрых процессов.

ОСК не требуют грунтового слоя. Вместе с тем труднодоступные места окрашиваемой поверхности могут быть

обработаны преобразователем ржавчины типа «NOTEX»<sup>2</sup> ТУ 2149-002-48938796-2003 (следы коррозии до 50 мкм); или антикоррозионной грунт-эмалевой композицией «Корника»<sup>3</sup> ТУ 2312-100-00209711-2000 с изм. №1 (свыше 50 мкм). ОСК сочетается с грунтами ГФ-021, ВЛ-02, ВЛ-023, АК-070, ФЛ-03к, ЭП-0199 и некоторыми другими.

### 4.3 Отверждение органосиликатных материалов

При образовании ОС покрытий, клеевых соединений, герметизирующих слоев наряду с физическим удалением растворителя (при котором происходит так называемое «мнимое высыхание») протекают химические реакции, приводящие к формированию пространственной сетки [59, 62, 158–166]. Структурообразование в ОСК принято рассматривать как процесс превращения реакционноспособных полифункциональных КО олигомеров в сшитый полимер в результате поликонденсации по силанольным группам. Скорость отверждения, а также физико-химические свойства отвержденных материалов зависят от природы органических радикалов, связанных с кремнием, и от функциональности полимера, т.е. от присущей ему способности образовывать сшитые структуры.

Свойства ОСМ и режим отверждения в значительной степени связаны друг с другом. Обычно используют следующие режимы отверждения [1]:

<sup>2</sup> Химический преобразователь ржавчины NOTEX — материал одноупаковочный, представляет собой водный раствор фосфатных солей цинка, фосфорной кислоты и ингибитора коррозии. Фосфатирует и пассивирует поверхность металла. Локализует подпленочную коррозию под слоем лакокрасочного покрытия. Совместим со всеми типами лакокрасочных покрытий. Не изменяет прочности сварных швов. Не требует последующего смыва водой, моющими составами или растворителями. Не требует применения повышенных температур, абразивоструйной очистки. Разбавляется технической водой. Металлическая поверхность перед нанесением состава-преобразователя «NOTEX» должна быть очищена от пыли, грязи и масел.

<sup>3</sup> Композиция «Корника» — двухупаковочная система — суспензия пигментов и наполнителей в растворе низкомолекулярной эпоксидной диановой смолы и модифицирующих ингредиентов в органических растворителях. Отвердитель поставляется в комплекте. Используется для грунтования и самостоятельной защиты прокорродировавших и чистых металлических поверхностей, эксплуатируемых в открытой атмосфере умеренного, холодного, морского и тропического климата, а также в атмосфере, содержащей коррозионно-агрессивные агенты, при повышенной влажности, в бензине, масле и различных нефтепродуктах, солевых и др. растворах. Рекомендуется для окрашивания специальных и обычных металлоконструкций, трубопроводов, емкостного оборудования и др. объектов. Допускается для окрашивания изделий из бетона и железобетона.

Режим I (для ОСК с введенным отвердителем): производится послойное нанесение с воздушной сушкой ( $15\text{--}35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $30\text{--}60$  мин) каждого слоя. После нанесения последнего слоя выдерживают на воздухе при той же температуре в течение 72 ч. При более низких температурах время отверждения увеличивается.

Режим II: производится послойное нанесение с воздушной сушкой ( $15\text{--}35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $30\text{--}60$  мин) каждого слоя, затем осуществляется нагрев до  $200\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $1.0\text{--}2.0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  и выдержка при этой температуре в течение 3-х ч. Охлаждение ведется со скоростью не более  $6\text{--}8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

Режим III: отличается от режима II только максимальной температурой выдержки ( $250\text{--}270\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Для некоторых ОСК, например, теплостойких композиций ОС-82-01, ОС-82-05, специальных ОС-52-01, ОС-52-02, электроизоляционных ОС-92-03, ОС-92-05, ОС-92-25 и некоторых других скорость подъема температуры может быть увеличена с  $1.0\text{--}2.0$  до  $5.0\text{--}10.0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Кроме того, плавный подъем температуры может быть заменен ступенчатым нагревом, при этом особое внимание следует уделить температурному интервалу, соответствующему удалению паров растворителя из ОСМ.

Возможна также терморadiационная сушка ОСМ. При этом снижается максимальная температура отверждения, значительно сокращается время термообработки: сушка ОС покрытий завершается в течение  $0.5\text{--}1$  ч [1].

К настоящему времени установлена эффективность применения ряда отвердителей ОСМ при относительно низких температурах термообработки и в естественных условиях. К их числу, прежде всего, следует отнести следующие (табл. 4.1):

- тетрабутоксититан (ТБТ, ТУ 6-09-2738)  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  и полибутилтитанат (ПБТ, ТУ 6-09-2647);
- продукт АГМ-3 (ТУ 6-02-586) — 1-амино-гексаметилен-6-аминаметилентриэтоксисилан  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NHCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ;
- продукт АГМ-9 (ТУ 6-02-724) —  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан в смеси с  $\beta$ -аминоизопропилтриэтоксисиланом  $\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ;
- диэтиламин (ДЭА)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{HNCH}_2\text{CH}_3$  в сочетании с тетраэтоксисиланом (ТЭОС)  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  или ТБТ;
- полиметилсилазан (МСН-7, ТУ 6-02-91); полиметилфенилсилазан (смола 143–115, бывш. МФСН-5, ТУ 6-02-517); борсодержащий полиметилфенилсилазан (МФСН-В, ТУ 6-02-862).

Рассмотрим подробнее физико-химические процессы, происходящие при отверждении ОСМ в присутствии различных отверждающих агентов.

Известно, что при применении отвердителей имеют место следующие физико-химические процессы [158, 167, 168]:

**A** — ускорение реакции гомоконденсации ОН-групп полимеров, приводящей к их сшиванию;

**B** — конденсация ОН-групп полимера с функциональными группами отвердителя;

**C** — повышение термостойкости сшиваемого полимера за счет введения в полимерную сетку гетероатомов или гетероатомных группировок сшивающего агента;

**D** — повышение термоокислительной стабильности за счет введения группировок, обладающих антиоксидантными свойствами.

Указанные процессы характерны для применения всех типов отвердителей, но для каждого продукта характерно преобладание того или иного из них.

Первоначально для отверждения ОСК применяли карбоксилаты (нафтенаты, каприлаты, стеараты) таких металлов, как Co, Mn, Sn, Pb, Zn, Fe [169, 170], а также эфиры ортотитановой, борной и фосфорной кислот.

При использовании эфиров ортотитановой кислоты преобладающими являются процессы **B** и **C**. Группировка Si — O — Ti в ИК спектрах фиксируется только после 30–40 суток выдержки при комнатной температуре, при нагревании скорость конденсации повышается во много раз, о чем свидетельствует увеличение поглощения при 930–940 см<sup>-1</sup>, исчезновение полос при 3450 и 3690 см<sup>-1</sup> и снижение интенсивности поглощения при 3640 см<sup>-1</sup> [114]. При этом косвенная характеристика отверждения, твердость покрытия по маятниковому прибору М-3 по ГОСТ 5233, также возрастает с повышением температуры термообработки, однако и в случае «комбинированного отверждения» (ТБТ (ПБТ) + 120 °C) твердость, как правило, не превышает 0.3–0.4 усл. ед.

Наличие в продуктах АГМ-3 и АГМ-9 реакционноспособных этоксигрупп также, как и в случае с ТБТ, приводит к конденсации силанольных групп ПОС с функциональными группами отвердителя. Однако из-за наличия в молекулах АГМ-3 и АГМ-9 аминогрупп отверждающая способность этих продуктов несколько выше, чем у ТБТ или ПБТ [137, 168].

**Таблица 4.1 – Отвердители органосиликатных материалов**

№ п/п	Отвердитель, ТУ	Химический состав, внешний вид [163]	
1	Тетрабутоксититан, технический, ТУ 6-09-2738-89	Бутиловый эфир ортотитановой кислоты. $Ti(OC_4H_9)_2$ . Технический ТБТ – прозрачная вязкая желто-коричневая жидкость. Плотность при 20 °С: 1.01 г/см <sup>3</sup> .	
2	Полибутилтитанат, технический, ТУ 6-09-2647-81	Раствор смолы ПБТ в толуоле. Содержание нелетучих веществ 50–55 мас. %. $H-[OTi(OC_4H_9)_2]_n-OH$ . Прозрачная вязкая жидкость от желтого до светло-коричневого цвета. Плотность при 20 °С: 1.0183–1.0680 г/см <sup>3</sup> .	
3	Продукт АГМ-3, ТУ 6-02-586-86	1-Аминогексаметилен-6-аминометилтриэтоксисилан. $H_2N(CH_2)_6NHCH_2Si(OC_2H_5)_3$ . Прозрачная слабо-желтого цвета жидкость со специфическим запахом аминов. Плотность при 20 °С: 0.945–0.965 г/см <sup>3</sup> .	
4	Продукт 119-95 (бывший АМ-2), ТУ 6-02-575-75	Метилфениламинометилдиэтоксисилан. $CH_3(C_6H_5NHCH_2)Si(OC_2H_5)_2$ . Прозрачная жидкость от светло-желтого до светло-коричневого цвета со специфическим запахом аминов. Плотность при 20 °С: 1.035 г/см <sup>3</sup> .	
5	Продукт АГМ-9, ТУ 6-02-724-77	$\gamma$ -Аминопропилтриэтоксисилан в смеси с $\beta$ -аминоизопропилтриэтоксисилоном $H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ . Жидкость от бесцветного до светло-желтого цвета. Плотность при 20 °С: 0.943–0.957 г/см <sup>3</sup> .	
6	Комплексный отвердитель на основе диэтиламина	Раствор диэтиламина в сочетании с тетраэтоксисилоном или тетрабутоксититаном. Соотношение ДЭА:ТЭОС, ДЭА:ТЭОС – 0.4:1.	
7	Продукт МСН-7-50, МСН-7-80, ТУ 6-02-991-75	Раствор полиметилдиметилсилазановой смолы в толуоле, содержание нелетучих веществ: 50 или 80 мас. %. Жидкость от бесцветного до темно-желтого цвета. Допускается наличие белого кристаллического осадка.	
8	Смола 143-115, бывший МФСН-5, ТУ 6-02-517-75	Раствор полидиметилфенилсилазана в толуоле, содержание нелетучих веществ: 87–97 мас. %. Вязкий продукт от светло-желтого до темно-желтого цвета.	
9	Стабилизатор МФСН-В, ТУ 6-02-862-74	Раствор полидиметилфенилсилазобороксановой смолы в толуоле. Содержание нелетучих веществ: 57–63 мас. %. Мутная жидкость от светло-желтого до коричневого цвета. Допускается наличие осадка.	

	Условное обозначение	Рекомендации по применению
	ТБТ	Для ОС-12-01, ОС-12-03 в количестве 0.6–1.2 мас. %, в виде 10 %-го раствора в толуоле, бутаноле. Для ОС-11-07, ОС-51-03, ОС-56-22: 0.3–0.4 мас. %, в виде 5 %-го раствора.
	ПБТ	
	АГМ-3	Для ОС-12-01, ОС-12-03 в количестве 0.6–1.2 мас. %, в виде 10 %-го раствора в толуоле. Для ОС-11-07, ОС-51-03, ОС-56-22: 0.3–0.4 мас. %, в виде 5 %-го раствора.
	АМ-2	
	АГМ-9	В количестве 0.3–3.0 мас. %, в виде 10–50 %-го раствора в толуоле.
	ДЭА+ТЭОС, ДЭА+ТБТ	Для ОС-12-01, ОС-12-03 в количестве 0.6–1.2 мас. %, в виде 10 %-го раствора в толуоле. Для ОС-11-07, ОС-51-03, ОС-56-22: 0.3–0.4 мас. %, в виде 10 %-го раствора в толуоле.
	МСН-7	В количестве 3.0–5.0 мас. %, в виде 10 %-го раствора в толуоле.
	МФСН	
	МФСН-В	



При использовании силанов преобладающим является процесс **В**, в то время как при использовании элементосиланов — процессы **С** и **Д**.

Преимущество ОСК, содержащих полиорганосиланы, проявляется в сокращении времени формирования, получении пленок с высокой твердостью и адгезией, способности ОСМ холодного отверждения не размягчаться при нагревании. Снижается водопоглощение за счет повышения содержания гель-фракции ( $G$ , мас. %) [171], в ряде случаев появляется спирто- и бензостойкость [172]. При нанесении нескольких слоев сокращается время межслойной сушки (от 20–40 до 5–10 мин) и полного высыхания (с 72 до 24–48 ч). В то же время, жизнеспособность ОСК с введенными полиорганосиланами не всегда оказывается достаточной: жизнеспособность ОСК с введенным отвердителем МФСН-В достигает 5–7 суток, с МФСН-5 — от 3 до 24 ч, а с МСН-7 — от 30 мин до 2 ч [131, 173].

При использовании комплексного отвердителя (ТЭОС + ДЭА) структурирование ПМФС вызывается амином, а также ТЭОС, который, в свою очередь, активируется амином за счет взаимодействия неподеленной электронной пары атома азота и  $d$ -орбиталей атома кремния. Считается [174], что в этих условиях идет образование сетчатой структуры в ПОС вследствие гомоконденсации силанольных групп ПОС, вызываемой аминами, и взаимодействием силанольных групп с гидроксильными производными ТЭОС, возникающими при гидролизе отвердителя. Иными словами, при применении этого отвердителя преобладающими являются процессы **А** и **В**. При введении в ПДМФС, ПМФС 1 мас. % отвердителя (ТЭОС + ДЭА) в соотношении 1:0.4 при комнатной температуре  $G$  достигает 85–95 мас. % за 24–36 ч.

Среди обычных, достаточно традиционных требований, предъявляемых к системам отверждения, следует назвать следующие:

- снижение температуры и сокращение времени отверждения;
- отсутствие отрицательного влияния на процесс старения материала;
- обеспечение достаточной жизнеспособности и удовлетворительных малярно-технических свойств композиции с введенным отвердителем;
- проявление отверждающего действия при низких концентрациях и обеспечение высокой степени отверждения в интервале температур до 80–120 °С.

Вместе с тем, по степени сохранения физико-механических, защитно-декоративных и физико-химических свойств получаемые покрытия не должны существенно уступать покрытиям «горячей сушки».

Имеющийся опыт разработки и применения ОСК показывает, что в ряде случаев выбор режима отверждения представляет собой достаточно сложную многоплановую задачу [60, 158, 160, 164, 175–177], особенно в случае так называемых органосиликатных «smart coatings» — антиобledenительных [60, 178, 179] ОС-56-11, ОС-56-22, ОС-56-33, дезактивируемых радиационностойких [131, 132, 173] ОС-51-03, ОС-51-16 и ОС-51-20. Сложность отверждения подобных покрытий обусловлена, на наш взгляд, необходимостью сочетания в одном покрытии множества функциональных слоев: антиобledenительного — поверхностного, противокоррозионного (барьерного) и адгезионного — граничного. Ранее далеко не всегда учитывалось это требование. К слову сказать, для радиационностойкого дезактивируемых и атмосферостойких ОС покрытий функция верхнего слоя заключается в способности к дезактивации или в обеспечении гидрофобности и слабого грязеудержания, т. е. в зависимости от назначения покрытия степень выраженности низкоэнергетического характера поверхности должна быть разной. В случае специальных покрытий требование формирования поверхности с низкой поверхностной энергией стоит особенно жестко. Если принять во внимание, что хорошие противокоррозионные и адгезионные свойства обычно проявляют полимерные композиционные материалы с ярко-выраженными межмолекулярными взаимодействиями и, соответственно, высокими значениями поверхностной энергии, то становится понятна сложность проблемы создания покрытий данного назначения в целом, их формирования и отверждения в частности.

Для ОС покрытий может быть предложена следующая схематичная модель (рис. 4.1) — в общем обычная для эксплуатирующихся на воздухе градиентных полимерных покрытий, защищающих металлические поверхности.

Таким образом, выбирая систему отверждения для формирования ОС покрытия, при оценке эффективности отверждения, необходимо учитывать влияние выбранного способа отверждения на энергетические характеристики его поверхности, определяющие адсорбционно-десорбционные свойства покрытия.



*Рис. 4.1 Модель ОС покрытия, контактирующего с воздухом, на металлической подложке*

На отверждение и свойства ОС покрытий оказывают влияние многочисленные факторы, в том числе температура и влажность окружающей среды при нанесении ОСК.

Технология нанесения ОСК и получения покрытий подробно изложена в технических условиях на ОСК и в инструкции [180]. Нормативно-технические документы допускают нанесение покрытий при температуре не ниже минус 20 °С и не выше плюс 40 °С. Тем не менее, наносить ОСК при неблагоприятных метеорологических условиях (температура воздуха ниже 0 °С, морозящие осадки, туман, влажность воздуха выше 80%, при которой окрашиваемые поверхности становятся мокрыми) следует лишь в исключительных случаях. Даже при соблюдении всех рекомендаций по нанесению защитные свойства получаемых в таких условиях ОС покрытия, как и в случае других лакокрасочных материалов [181], будут пониженными.

Влажность окружающего воздуха влияет на скорость отверждения. В сухом воздухе отверждение идет быстрее, так как процесс отверждения связан с удалением влаги из системы. По тем же причинам отверждение ОСМ идет быстрее в тонком слое, чем в толстом [182].

Почти все исследованные отвердители, ускоряя процесс отверждения, примерно в равной степени приводят к снижению теплоустойчивости и эластичности покрытий, жизнеспособность ОСК с введенным отвердителем лишь для немногих из них удовлетворительна. Именно поэтому в случае высокотемпературных покрытий, клеев и герметиков предпочтительнее «горячая сушка».

В целом, технология применения зависит от конкретного вида использования ОСМ (защитное покрытие, клей, герметик и т. д.). Для того чтобы в условиях эксплуатации материалы проявили бы в полной мере свои ценные свойства, необходимо строго соблюдать установленные технологические требования.

## **ГЛАВА 5**

### **Процессы старения органосиликатных материалов**

Старение ОСМ в различных условиях эксплуатации проявляется в потере блеска, мелении, растрескивании, появлении пузырей, отслаивании и возникновении подпленочной коррозии, сопровождается не только химическими превращениями, но и процессами структурообразования, играющими важную роль в разрушении материала.

#### **5.1 О старении органосиликатных материалов в интервале температур до 300–400 °С**

По механизму защитного действия в условиях до температур 300–400 °С большинство ОС покрытий относится к смешанному типу, барьерно-адгезионному [60, 183], т. к. они с одной стороны, создают хороший диффузионный барьер, и, с другой стороны, препятствуют развитию подпленочной коррозии, благодаря удовлетворительной адгезии [27, 184, 185]. Барьерный эффект защитного действия ОС покрытий усиливается повышенной гидрофобностью (угол смачивания водой  $\theta$  для антиобледенительных покрытий составляет 100–110 град., для большинства ОСМ – не менее 80–90 град.) и определяется структурно-морфологическими особенностями их поверхности. Определяющим фактором коррозионного разрушения ОС покрытий является контакт с влагой. Оптимальная толщина ОС покрытий, предназначенных для эксплуатации в этом режиме, по металлическим поверхностям составляет 150–200 мкм, при окраске по бетону, кирпичу, штукатурке – не менее 100 мкм.

В ОСМ при комнатной температуре формируется нерегулярная с дефектами сетка. Помимо структурных дефектов существуют неоднородности в молекулярной структуре сетки, обусловленные неравномерным распределением по цепи потенциальных центров сшивки.

И, как следствие, наблюдается изменение функциональности узлов сшивки в процессе формирования покрытия, клеевого шва или герметизирующего слоя и, в случае неэффективного отверждения сохранение в полимерной сетке остаточных функциональных групп может приводить к ускоренному старению материала под действием химических и физических факторов внешней среды. Поэтому крайне необходимо, чтобы к моменту начала эксплуатации процесс отверждения был завершен.

Как правило, при эксплуатации и хранении изделий в условиях повышенных температурно-влажностных воздействий снижается адгезионная прочность ОС покрытий, клеев и герметиков и роль барьерного эффекта в механизме защитного действия ОС покрытий и герметиков повышается.

В общем случае успешная эксплуатация отвержденных покрытий возможна, если в заданном диапазоне температурно-влажностных полей пленкообразователь не претерпевает изменений структурного состояния, т. е. не переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое или вязкотекучее и поэтому обеспечивает низкие скорости паропроницаемости [27, 60, 65, 72, 186 – 188]. В процессе увлажнения температура стеклования  $T_g$  отвержденных ОСМ, как правило, понижается, и периодически могут возникать условия для такого перехода. При этом скорость паропроницаемости при фазовом увлажнении и переходе от низких к высоким температурам (в области положительных температур) может увеличиваться более чем на порядок.

## **5.2 О высокотемпературном режиме старения органосиликатных материалов**

В интервале 300–1000 °С в ОСМ происходит сложная совокупность физико-химических процессов: деструкция [56, 60, 183, 189–191] и «силоксановое» структурирование ПОС [9, 36] (рис. 5.1–5.3), дегидроксилизация и другие структурные превращения силикатов [192] (рис. 5.4), взаимодействие продуктов деструкции ПОС с силикатными и оксидными компонентами [93], образование новых фаз, переход материала в керамоподобное состояние.

Как в инертной, так и в окислительной среде, основными летучими продуктами разложения (ЛПР) ОСМ являются метан, бензол, во-

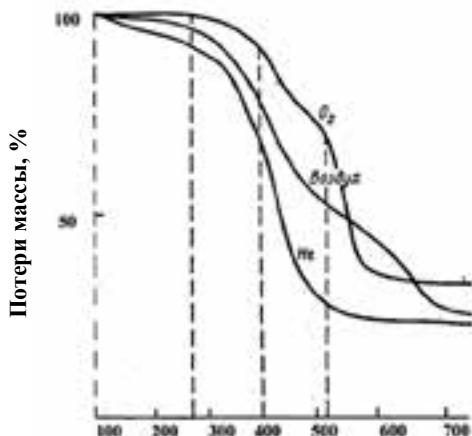


Рис. 5.1 Кривые потери массы ПДМФС ( $C_6H_5:CH_3=0.62$ ) при скорости нагрева  $6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  в среде кислорода, воздуха и гелия (по данным ТГА) [56, 189].

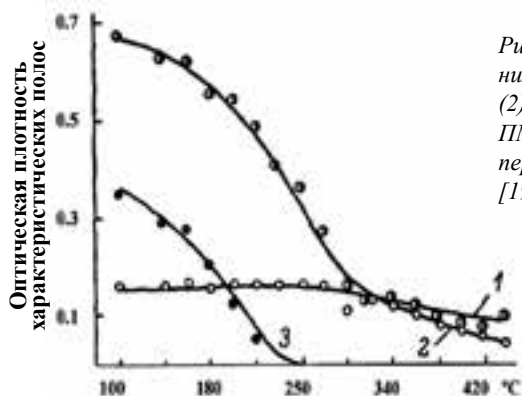


Рис. 5.2 Изменение содержания метильных (1), фенильных (2) и гидроксильных групп (3) в ПМФС в зависимости от температуры термообработки [190].

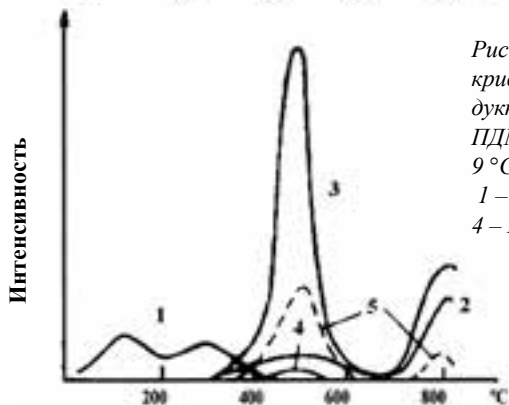


Рис. 5.3 Дифференциальные кривые выделения летучих продуктов разложения при нагреве ПДМФС при скорости нагрева  $9\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  в среде гелия.  
1 –  $H_2O$ ; 2 –  $CH_4$ ; 3 –  $C_6H_6$ ;  
4 –  $D_4$ ; 5 –  $D_3$  [56].

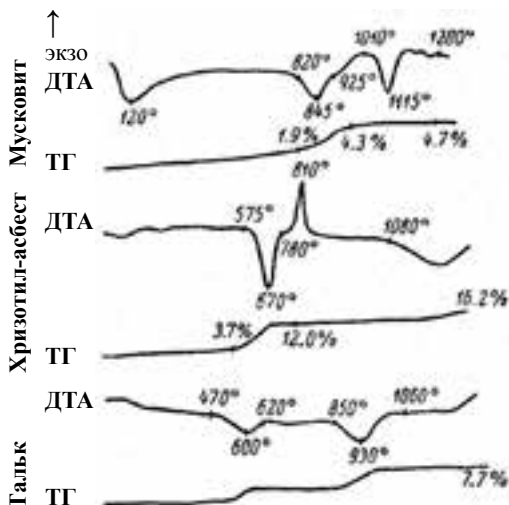


Рис. 5.4 Дифференциальные термограммы и термовесовые кривые мусковита, хризотил-асбеста и талька [192].

дород, вода и циклосилоксаны [56, 189 – 191] (рис. 5.3). В интервале температур 300–1000 °С состав ЛПР остается неизменным, меняется лишь относительное их содержание. В среде кислорода и воздуха фиксируются углекислый и угарный газы, выделение воды повышается, что обусловлено вторичными процессами – окислением бензола, водорода, метана, муравьиной кислоты и формальдегида. Состав ЛПР при эксплуатации на воздухе малотоксичен и взрывопожаробезопасен: в среде кислорода содержание  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  превышает содержание  $\text{C}_6\text{H}_6$ , а содержание формальдегида и муравьиной кислоты значительно ниже содержания  $\text{CH}_4$ , циклических тетрамеров и воды. В этой связи, целесообразно ОСМ, предназначенные для эксплуатации в этом режиме, предварительно отжигать при температуре на 50–200 °С выше рабочей температуры эксплуатации.

Поскольку термоокислительная деструкция КО пленкообразователя приводит к снижению гидрофобности, нарастанию пористости, что в свою очередь проявляется в ухудшении защитных, электроизоляционных, физико-механических свойств ОСМ, то при разработке высокотемпературных ОСМ [59, 60, 162, 183, 193], во-первых, используют ПОС и режимы отверждения, обеспечивающие наиболее высокие  $T_g$  связующего [194, 195]; во-вторых, добиваются высокой степени наполнения пленкообразователей. В-третьих, в состав ОСК вводят легкоплавкие тонкодисперсные добавки металлов [196] или

стекло [47, 48, 60, 197 – 202], что позволяет повысить сплошность материалов на основе ОСК после деструкции полимера. В-четвертых, используют оксиды хрома, железа, циркония, кобальта, никеля, вольфрама, ванадия и др., которые наряду с силикатами при повышенных температурах реагируют с кремнекислородным каркасом полимера, образуя пространственно-сшитые, устойчивые к действию высоких температур структуры [54 – 56, 203 – 205]. В-пятых, обеспечивают высокую степень дисперсности твердых компонентов ОС суспензий, – степень перетира по гриндометру, прибору «Клин», (по ГОСТ 6589) обычно не превышает 10–25 мкм.

Использование этих приемов позволило разработать ряд ОСМ, обеспечивающих вакуумноплотное склеивание до  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  мм рт. ст. при температурах до 500 °С, и материалы, длительно работающие при температуре до 700 °С, кратковременно до 1200 °С [118, 206].

Следует подчеркнуть, что высокотемпературные ОСМ предполагают использование в качестве подложек жаропрочных металлов и сплавов, керамики и стекла, оптимальной считают толщину 10–100 мкм.

Состав и структура ОСМ определяют механизм их термостарения и, как следствие этого, ОС покрытия относятся к группе Г1 (т. е. являются слабогорючими, трудносгораемыми), группе Д1 (т. е. обладают малой дымообразующей способностью), группе В1 (т. е. трудновоспламеняемыми), группе Т2 (т. е. токсичность продуктов горения – умеренноопасная). Более того, использование покрытий ОС-12-03, ОС-81-06 и др. позволяет придать древесине, древесноволокнистым и древесностружечным материалам, фанере, картоноустойчивость [1, 2, 108, 207 – 209].

### **5.3 О роли силикатов и пигментов при воздействии высоких температур**

В условиях высокотемпературного воздействия неорганические пигменты и силикатные наполнители могут выполнять двойственную функцию в процессах формирования и старения ОСК. При температурах, составляющих 0.3 температуры плавления ( $T_{пл}$ ) или верхнего предела интервала стеклования, скорость термической миграции атомов на поверхности твердого наполнителя или пигмента становится ощутимой, что может приводить к образованию новых поверхностных структур, в том числе кристаллических [210]. Это обстоятельство, по-видимому, оказывает существенное влияние на



процессы отверждения и старения ОСМ. Следует отметить, что величина  $0.3 T_{пл}$  для наиболее часто применяемых в ОСК наполнителей и пигментов равна 300–500 °С, что совпадает с интервалом термоокислительной деструкции КО пленкообразователя.

Кроме того, оксидные пигменты и наполнители могут выполнять функцию катализатора процессов деструкции и структурирования полимера. При той же температуре  $0.3 T_{пл}$  благодаря поверхностной миграции атомов каталитическая активность оксидов не является постоянной функцией, и влияние оксидов переходных металлов может сказываться в ускорении или, наоборот, замедлении процессов, происходящих в ОСМ [211].

На примере ОСМ горячего отверждения, сформированных на основе систем ПМФС – мусковит – оксид, показано, что тонкая структура экзоэффекта определяется природой вводимого оксида и его взаимодействия с полимером, обуславливающего характер диффузии кислорода. [212]. Отмечено, что наибольшие потери массы наблюдаются при введении  $V_2O_5$  (29.9 мас. %) и  $Cr_2O_3$  (21.0 мас. %), а наименьшая – при введении  $NiO$  (12.0 мас. %), что, по мнению авторов, связано с различной стойкостью связи  $Si-O$  по отношению к вводимому оксиду.

В работе [204] прослежено влияние оксидов  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $TiO_2$ ,  $Co_3O_4$  (20 мас. %) на микроструктуру термообработанных при разной температуре образцов – таблеток из ОСМ состава: ПМФС – хризотилковый асбест – оксид. Установлено, что микроструктура всех образцов, прошедших термообработку при 500 °С, не зависит от введенного оксида, преобладающей структурной единицей являются волокна асбеста, между которыми наблюдаются мелкие зерна размером 0.03–0.05 мкм, сцементированные стекловидной матрицей. При температуре 700 °С происходит аморфизация асбеста, которая проявляется в утоньшении и постепенном исчезновении волокон и развитии зернистой фазы. Обжиг образцов при температуре 800 °С приводит к полному исчезновению волокон асбеста у образцов с  $Fe_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $Co_3O_4$ . При этом образцы уплотняются за счет образования мелких зерен. В образцах с  $Cr_2O_3$  и  $TiO_2$  наблюдаются тонкие волокна, зерна величиной 1.0–1.5 мкм, поры. Уплотнение материала образцов сопровождается повышением прочности на изгиб и понижением ударной вязкости. После термообработки при 1000 °С структура всех образцов – зернистая, в их состав входит форстерит, энстатит, в составе образца с  $Fe_2O_3$  присутствует  $\alpha-Fe_2O_3$ , у образца

с  $\text{TiO}_2$  –  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ . У ОСМ с оксидом  $\text{Co}_3\text{O}_4$  наступает разложение оксида с образованием шпинели.

Несмотря на значительное количество опубликованных работ, посвященных процессам в системах ПОС – силикат – оксид при нагревании, и существование внушительной группы термостойких ОСК, проблема выбора оксидных компонентов для высокотемпературных ОС покрытий долгое время оставалась нерешенной.

Предпринимались попытки установления корреляционных зависимостей между параметрами, характеризующими теплостойкость ОС покрытий и поверхностными свойствами оксидов  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$  [213]. Был сделан вывод, что при  $\text{rPP}_{\text{оксид}} > 25$  оксид оказывает термостабилизирующее действие по отношению к ПДМФС. Правда, исследование было проведено при нагревании в вакууме до  $300^\circ\text{C}$  для одного конкретного ПОС, имеющего определенное строение, мольное соотношение метильных и фенильных групп, расположенных соответственно только на линейных участках и в сесквиоксановых звеньях макромолекул. Другими словами, предложенный критерий должен быть отнесен исключительно к рассмотренному авторами полимеру и ОСК на его основе при нагревании их в вакууме до  $300^\circ\text{C}$ .

При выборе оксидов и других неорганических пигментов рассматривались потери массы при полном разложении, данные ДТА, изменение содержания  $\text{SiO}_2$  и углерода, количество выделившихся из пленкообразователей циклодиметилсилоксанов, данные РФА, электронной микроскопии и т. д., изменение электроизоляционных, механических и других макросвойств ОСМ при термостарении. Однако, как правило, результаты этих исследований носили частный эмпирический характер, относились к конкретной рецептуре, не обладали прогнозирующей силой, т. е. не давали однозначного ответа на вопрос: какие компоненты и почему необходимо вводить в рецептуру для создания электроизоляционных ОСМ с высокой теплостойкостью.

Проанализируем рецептуры специальных, термостойких и электроизоляционных по назначению ОСМ, уделив особое внимание их пигментной части (табл. 5.1), приняв во внимание, что использованные оксиды дополнительно подвергались только термообработке при температуре не более  $300^\circ\text{C}$  для удаления адсорбированной влаги, т. е. рассматриваемые ОСК не содержат специальных керамических пигментов. Видно, что применен ограниченный набор оксидов и цветовая гамма высокотемпературных ОСМ не разнообразна, при

**Таблица 5.1 – Влияние состава силикатных и оксидных компонентов ОСК на теплостойкость ОС покрытий в интервале 350–800 °С**

Теплостойкость ОСМ при температуре, °С	Оксиды	Силикаты
<b>350</b> ОС-52-02	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$	Хризотил-асбест + Мусковит
<b>400</b> ОС-96-21	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$	Мусковит
<b>500</b> ОС-92-06 ОС-56-12 ОС-92-05 ОС-82-05 ОС-52-15	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3 + \text{TiO}_2$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{CoO}$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{BaO}_2 + \text{TiO}_2$	Мусковит + Тальк Хризотил-асбест + Мусковит Тальк Тальк + Мусковит Хризотил-асбест + Мусковит
<b>600</b>	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{CoO}$	Тальк + Мусковит
<b>700</b> ОС-82-05 ОС-52-07 ОС-52-10	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ Стеклоцемент + $\text{BaO} + \text{V}_2\text{O}_5$ Стекло алюмоборосиликатное + $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{BaTiO}_3$	Тальк Хризотил-асбест + Мусковит Хризотил-асбест + Мусковит
<b>750</b> ОС-92-18	$\text{ZrO}_2 / \text{TiO}_2 + \text{WO}_3$	Хризотил-асбест
<b>800</b> ОС-92-31	Стекло алюмоборосиликатное + $\text{ZrO}_2$	Хризотил-асбест + Тальк

разработке ОСМ с теплостойкостью выше 600 °С в рецептуры вводят стекловидные добавки, и высокотемпературные ОСК представляют собой многокомпонентные системы.

При разработке ОСК со стекловидными добавками обычно исходят из следующих соображений [46 – 48, 197 – 199]. Тонкодисперсное стекло в системе ПОС – силикат – стекло – оксид будет инертным наполнителем до температуры начала его размягчения  $T_i$ . В области температуры выше  $T_i$  размягченное стекло будет закрывать поры, образующиеся при термоокислительной деструкции ПОС. Одновременно будет происходить взаимодействие поверхности силикатов и оксидов с размягченным стеклом, способствующее получению более плотной структуры покрытия. Рассматривали возможность химического взаимодействия продуктов термораспада ПОС с тонкодисперсным стеклом в твердой фазе в связи с активностью самого стекла, которое при тепловой обработке проходит ряд «активных состояний», претерпевая фазовые изменения. Считали, что при совпа-

дении «активных состояний» полиорганосилоксанового связующего и введенного стекла могут создаваться благоприятные условия для их взаимодействия.

Основные превращения в системах ПОС – силикат – стекло – оксид под влиянием стекол осуществляются в процессе термоокислительной деструкции ПОС [48, 197, 198]. Введение стекловидных добавок в ОСМ изменяет характер термодеструкции ПОС, снижая выделение циклосилоксанов (рис. 5.5) [47, 196]: на кривой выделения тримера отмечено появление только первого (из трех возможных) максимума, температура максимума сдвинута в область более высоких температур, интенсивность пика снижена, при температурах выше 400 °С почти полностью прекращается образование циклов.

Однако механизм действия стекловидных добавок оставался не совсем ясным.

Следует подчеркнуть, что авторы [196] объясняли образование более плотных теплостойких структур взаимодействием компонента тонкодисперсного стекла – оксида бора – с разорванными при деструкции силоксановыми цепями ПОС, и, не детализируя механизм «соединения оксида бора с макрорадикалами полимера», полагали, что бороксидная часть стекла способствует образованию более прочной по сравнению с силоксановой боросилоксановой связи.

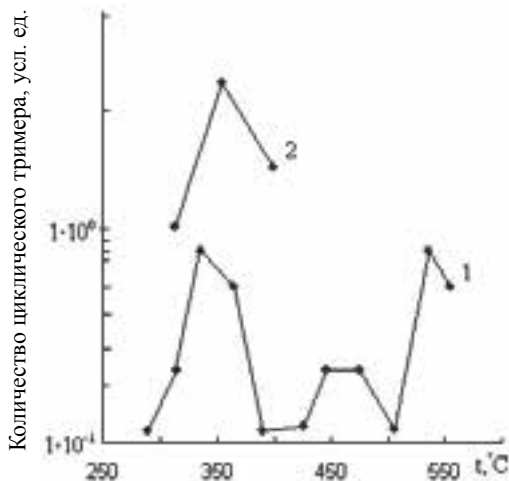
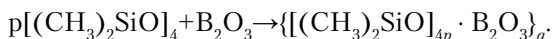


Рис. 5.5 Выделение циклического тримера ( $m/e=207$ ) в процессе термодеструкции ПДМФС, модифицированного органическим полиэфиром (1) и ОСК, содержащих стекловидные добавки (2) (по масс-спектрометрическим данным при скорости нагрева образцов в пиролитической ячейке 9–10 °С/мин) [47, 196].

Вместе с тем, наблюдавшееся снижение газопроницаемости ОСМ при введении боросиликатного стекла может быть связано непосредственно с повышением стабильности ПОС при замене гидроксильных концевых групп, а именно со способностью группировок  $[\text{BO}_{3/2}]$  вступать во взаимодействие с концевыми силанольными группами ПДМФС с образованием соответствующих органосилиловых эфиров борной кислоты [214]. При этом в ПОС снижается содержание силанольных групп, играющих определенную роль в реакциях термодеструкции силоксановых связей на линейных участках цепи ПДМФС, и, соответственно, ответственных за выделение трех- и четырехзвенных силоксановых циклов [36], что приводит к повышению термостойкости ПОС, снижению пористости материала. Кроме того, группировки  $[\text{BO}_{3/2}]$ , вызывая раскрытие циклосилоксанов (а также внутренних циклов, циклолинейных фрагментов ПДМФС), могут одновременно в виде гетерофрагментов входить в состав образующихся полимерных борсилоксанов [215]:



Полиборсилоксаны, являясь низкомолекулярными координационными полимерами с сильно развитым межмолекулярным взаимодействием, могут придавать отдельным участкам цепей ПОС более упорядоченную надмолекулярную структуру, и таким образом сообщать ПОС (наряду с повышенной термостойкостью) повышенную адгезию и аутогезию, вакуумную плотность [215, 216].

По мнению авторов [198] малощелочное алюмоборосиликатное стекло тормозит процесс преобразования хризотилового асбеста в форстерит и кремнезем, препятствуя взаимной диффузии Mg и Si, блокируя выделение «свободного MgO», снижая тем самым глубину термодеструкции ПДМФС за счет уменьшения доли циклосилоксанов в летучих продуктах разложения полимера [192].

По-видимому, здесь, есть некоторая нелогичность: авторы [192] считают, что хризотилковый асбест способствует более глубокой деструкции ПОС и катализирует отщепление у ПОС фрагментов с силоксановыми связями именно потому, что содержит 38–43 мас. % оксида магния, способного выступать при высоких температурах в роли свободного щелочного агента. Однако, процесс термоокислительной деструкции ПОС обычно заканчивается при температуре несколько меньшей (до 600 °C), чем температура начала дегидроксидации асбеста и образования новых кристаллических фаз. По

данным термического анализа систем ПОС – силикат [192], в системах с асбестом скорость термоокислительной деструкции выше, однако кривые потерь массы при 400 и 600 °С для систем с тальком и мусковитом мало различаются между собой, хотя тальк – тоже магнезиальный силикат (содержание в тальке  $\text{MgO} \approx 31\text{--}34$  мас. %). По-видимому, заметное влияние хризотилового асбеста на деструкцию ПОС нельзя связывать только с магнезиальной природой силиката.

К середине 1990-х гг. были разработаны и широко применялись ОС покрытия и вакуумноплотные герметики с длительной теплостойкостью до 600–750 °С, некоторые из них выдерживали кратковременный нагрев до 800–900 °С и выше. Необходимость создания более теплостойких ОСМ потребовала теоретического осмысления эмпирического знания и проведения дополнительной экспериментальной работы, поскольку прямых сведений о влиянии качественного и количественного состава в рецептурах ОСК на свойства материалов в опубликованных работах не оказалось. Механизм взаимодействия компонентов в системах ПОС – силикат – оксид при высоких температурах был известен, главным образом, по работе [93], дающей описание процессам в системе модифицированный органическим полиэфиром ПДМФС – мусковит –  $\text{Si}_2\text{O}_3$ . Было очевидно, что снижение трудоемкости выбора оксидно-силикатных компонентов для новых ОСК с улучшенным комплексом свойств возможно только при наличии строгих критериев отбора, которые предстояло найти и обосновать.

#### **5.4 О старении органосиликатных материалов при воздействии радиационного фактора**

**Устойчивость ОСМ к излучению.** По химической природе ОС покрытия, клеи и герметики представляют собой материалы, изготовленные на основе ПОС с метильными и фенильными радикалами у атома кремния, и поэтому механизм их взаимодействия с излучениями определяется, главным образом, типом замещающих групп у атома кремния. Полимеры, содержащие метильные группы сравнительно легко разрушаются при облучении, в то время как полимеры, содержащие фенильные группы, значительно более устойчивы к облучению. Стабильность силоксанов к облучению возрастает с увеличением числа фенильных групп в макромолекуле.

Степень действия излучения пропорционально полученной дозе, также определяется, хотя и в несколько меньшей мере, типом используемых пигментов и наполнителя, степенью кристалличности (физическим состоянием) пленкообразователя, температурой, типом излучения (т. е. относительной энергией, проникающей способностью), присутствием кислорода, влаги [170].

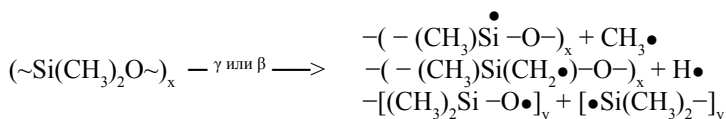
Многие реакции, которые вызываются облучением органического вещества [25, 217, 218], имеют место и при облучении ПОС: выделение газов, разрыв цепи, образование поперечных связей и разветвлений. При облучении ПОС преобладает не разрыв цепей, а процесс сшивания и увеличение молекулярной массы полимеров. Реакция протекает с разрывом гомолитической связи, и следует ожидать, что предпочтительно будут рваться более слабые связи (табл. 5.2 [219, 220]).

**Таблица 5.2 — Энергия связей, ккал/моль**

Связь	Энергия	Связь	Энергия
Si – Si	53	C – C	82.6
Si – C	78	–	–
Si – O	106	C – O	85.5
Si – H	76	C – H	98.7
Si – F	135	C – F	116
Si – Cl	91	C – Cl	81
Si – Br	74	C – Br	68
Si – I	56	C – I	51

При облучении карбоцепных полимеров, например, полиэтилена, выделяется водород, и, в конечном счете, полимер полностью разрушается, т. к. наиболее слабой связью является связь углерод – углерод, составляющая основу углеводородных молекул. Самая слабая связь в полидиметилсилоксановых фрагментах макроцепей пленкообразователей ОСМ, связь углерод – кремний, разрывается раньше силоксановой связи. Сшивание преобладает над разрывом цепи, и в выделяющихся газах наряду с водородом обнаруживают метан и этан.

В результате облучения образуются радикалы:



В некоторых случаях их обнаруживают масс-спектрометрически или методом электронного парамагнитного резонанса.

Эти радикалы могут соединяться различными способами. Оставшиеся активные участки, особенно при низких температурах, могут при нагревании образовывать поперечные связи.

Отличительной особенностью адгезионных систем, как полимерного материала, является весьма незначительная их толщина, не превышающая обычно 0.5 мм, в связи, с чем облегчаются и ускоряются процессы радиационного взаимодействия элементов внешней среды с их компонентами, а также миграция летучих и жидких продуктов радиолитического разложения фаз и в зону контакта с подложкой [25]. Это приводит к двум серьезным последствиям, которые определяют поведение подобных материалов в момент и после воздействия облучения. Наличие сильно развитой поверхности при незначительной толщине пленки способствует быстрому и весьма эффективному (с точки зрения проникновения вглубь) радиационному окислению при контакте с кислородом воздуха или при взаимодействии пленки с другими химическими реагентами. Поэтому в случае облучения ОС покрытий, клеев и герметиков, как в случае и других полимерматричных адгезионных слоев, процессы поверхностного взаимодействия с окружающей средой в условиях непосредственного воздействия радиации играют значительно более важную роль, чем в случае облучения других полимерных материалов.

Облегчение миграции низкомолекулярных продуктов радиолитического разложения из тонкой пленки к свободной поверхности покрытий и герметиков способствует снятию внутренних напряжений, возникающих в процессе газовыделения, структурирования органических компонентов и образования низкомолекулярных фрагментов молекул полимерной основы и пластифицирующих добавок в результате их деструкции. Однако газовыделение и деструкция увеличивает проницаемость пленки, облегчает и ускоряет протекание диффузионных процессов.



Наличие определенным образом ориентированной на поверхности подложки полимерной пленки, связанной с этой подложкой специфическими силами взаимодействия, делает необходимым рассмотрение процессов, наиболее интенсивно протекающих в зоне сопряжения. Облучение способно изменить природу поверхности подложки и тем самым повлиять на характер ее взаимодействия с пленкой.

Проникновение внешней среды и продуктов радиолитического разложения компонентов покрытия в зону контакта, как правило, провоцирует более глубокое изменение природы поверхности подложки. В процессе структурирования полимерной основы в условиях ограниченной подвижности молекул возникает усадка, что способствует возникновению внутренних напряжений в материале и может существенно изменить величину сил адгезионного взаимодействия. Показатели адгезионной прочности большинства ОС покрытий, клеевых соединений и герметизирующих слоев обычно невысоки. В этой связи следует уделить особое внимание вопросам подготовки поверхности под нанесение, выбору оптимальных отверждающих агентов и толщины слоев.

Различия в поведении отдельных слоев в случае лакокрасочных систем при действии облучения обычно влекут за собой усложнение общей картины взаимодействия системы лакокрасочного покрытия с излучением. При этом в результате различной степени усадки, характера окисления, газовыделения и других процессов возможно изменение сил сцепления отдельных слоев между собой и, как результат, снижение прочностных характеристик и ухудшение защитных свойств. ОС покрытия, клеи и герметики не требуют нанесения подслоев, формируются непосредственно на подложках, что отчасти позволяет избежать описанных выше негативных последствий.

**Влияние состава ОСМ на радиационную стойкость.** На радиационную стойкость полимерматричных адгезионных систем (и ОСМ не являются исключением) основное влияние оказывает состав. Достаточно весьма незначительных качественных или количественных изменений в составе отдельных слоев пленки, чтобы резко изменить характер поведения материала под действием облучения.

Определяющим при этом является химический состав компонентов, отдельные функциональные группы которых могут либо ускорять, либо замедлять процесс радиолитического разложения, играя при этом роль сенсибилизирующих или антирадных добавок. Одной из таких групп в

случае ОСМ является фенильная, которая благодаря своему строению рассеивает энергию, а также, являясь объемной группой, экранирует основную цепь, уменьшая тем самым, разрушающее действие излучения [221, 222]. Противоположное действие оказывают полярные группы, такие как амино- хлор-, гидроксильные группы, что накладывает некоторые ограничения, например, 1) на использование хлорированных ПОС в качестве пленкообразователей ОСМ радиационностойкого назначения; 2) на использование силанов [223], высоких концентраций отвердителей — органотриэтоксисиланов с аминогруппами в углеводородном радикале; 3) на выбор температурно-временных режимов отверждения, обуславливающих содержание концевых силанольных групп в пленкообразователях ОСМ и др.

*Пленкообразователи.* Наиболее существенным фактором, определяющим радиационную стойкость покрытий, является природа пленкообразующего вещества. Как известно, изменения свойств полимерных покрытий, клеев, герметиков находятся в непосредственной зависимости от структурных преобразований пленкообразующей основы при воздействии эксплуатационных факторов [25, 217].

Известно [66], что длина молекулярной цепи пленкообразующего полимера определяет многие технические свойства ОСМ: физико-механические, защитные, электроизоляционные свойства. Поэтому любое активное воздействие на защитную пленку покрытия, адгезионные или герметизирующие слои, способствующее снижению молекулярной массы, приводит к ухудшению комплекса свойств ОСМ.

Для формирования радиационностойкой полимерной матрицы, способной к дезактивации, помимо пленкообразователя, значимым моментом является выбор оптимального отверждающего агента [173, 223].

Влияние остальных ингредиентов на радиационную стойкость ОС покрытий оказывается менее существенным.

*Пластификаторы.* Присутствие пластификатора в рецептуре ОСМ оказывает существенное влияние на процессы их радиоллиза, поэтому, как правило, КО лаки и смолы, модифицированные органическими смолами, в рецептурах радиационностойких дезактивируемых покрытий не используются.

Определяющим в оценке степени влияния пластифицирующей добавки на радиационную стойкость покрытия является радиацион-

ная стойкость самого пластификатора и влияние его структуры на скорость протекания процессов радиолiza в пленкообразующей полимерной основе.

*Пигменты и красители, наполнители.* Минеральные пигменты и наполнители, используемые в рецептурах ОСМ, обычно отличаются более высокой радиационной стойкостью, чем КО компоненты — пленкообразователи ОСМ.

В целом, влияние пигментов и красителей, а также наполнителей на поведение полимерматричных покрытий, клеев и герметиков в условиях воздействия радиации достаточно хорошо известно [25, 217, 218]. В ряде случаев было обнаружено каталитическое действие пигментов, полученных на основе металлов, на процесс радиационного повреждения полимерных адгезивов, вызывавшее их охрупчивание, повышение твердости, появление липкости, пузырение и другие эффекты. Показано, что белый пигмент на основе диоксида титана усиливает радиационные повреждения, газовая сажа — основа черных пигментов и компонент серых — замедляет процессы радиационного повреждения покрытий. Также выяснилось, что свинцовые пигменты, и особенно свинцовые белила, железистые пигменты, тяжелый шпат или бланфикс в наибольшей степени снижают радиационную стойкость полимерных адгезивов.

*Действие излучения на ОСМ.* Наблюдения показывают, что ионизирующие излучения вызывают, как правило, постепенное ухудшение исходных характеристик ОСМ. Однако на промежуточных стадиях облучения при воздействии сравнительно малых поглощенных доз возможно и некоторое улучшение свойств, обусловленное структурно-химическими превращениями в пленкообразующих материалах. Отрицательные эффекты воздействия радиации на ОСМ внешне могут проявляться в виде:

- 1) ухудшения внешнего вида материалов в результате их обесцвечивания, потемнения или любого другого изменения цвета, появления пятнистости при неравномерном облучении, а также при различиях свойств ОСМ на разных участках поверхности;
- 2) потери покрытиями блеска вследствие протекания радиационно-окислительных процессов на их поверхности или возникновения микродефектов;
- 3) появления пузырей и вспучивания в результате выделения из толщи пленки жидких и газообразных продуктов радиолiza;

4) увеличения проницаемости, как следствия появления пористости, вызванной выделением газов и низкомолекулярных продуктов разложения КО части ОСМ;

5) появления сетки трещин и морщин в результате сшивания и усадки полимерной основы ОСМ;

6) отслаивания и шелушения вследствие возникновения внутренних напряжений в материале и ослабления сил сцепления его с подложкой;

7) размягчение и появление липкого слоя на поверхности ОСМ при протекании процессов деструкции и окисления под воздействием радиации.

### **5.5 О старении органосиликатных материалов при отрицательных температурах**

Поведение ОСМ в условиях воздействия отрицательных температур определяется в основном свойствами отдельных компонентов ОСК (в первую очередь связующих) и, кроме того, характером взаимодействия с поверхностью (защищаемой, склеиваемой, герметизируемой) подложки.

При криогенных температурах ОС покрытия, клеевые и герметизирующие слои находятся в стеклообразном состоянии, поэтому в этой области температур реализуются в основном упругие деформации, и разрушение ОСМ будет носить хрупкий характер. С понижением температур когезионная прочность ОС покрытий, клеев и герметиков возрастает; адгезионная прочность — также возрастает. Разрушение происходит в результате роста трещин, возникающих в местах, где локальные напряжения превышают когезионную прочность. Сохраняемость ОСМ при низких температурах определяется когезионной прочностью пленкообразователя, адгезионной прочностью систем подложка — покрытие (герметик), склеиваемый материал — клей и величиной термических напряжений, возникающих в материале при низкой температуре. При больших скоростях охлаждения некоторые адгезионные слои и соединения могут разрушаться вследствие действия только термических напряжений, величина которых превышает адгезионную или когезионную прочность этих систем.

Отрицательные температуры, как правило, оказывают меньшее влияние на старение ОСМ по сравнению с действием влаги или высокотемпературного нагрева (при 300°C и выше). Старение под

действием этого фактора может проявляться в ухудшении физико-механических свойств, повышении внутренних напряжений в материале, мелении поверхности ОСМ, растрескивании и отслаивании от подложек.

ОСМ в системах ПОС — слоистый гидросиликат — неорганический пигмент проявляют стойкость к перепаду температур от минус 60 до + 300 °С, температуру на поверхности изделий с нанесенным ОСМ можно резко снижать (за несколько минут) на 300 °С.

Известны [1, 2] ОСМ электроизоляционного назначения, например ОС-92-23, ОС-91-24, используемые в виде паст для герметизации резисторов различных типов и других изделий радиотехнического назначения, работающих в интервале температур от минус 60 до + 500 °С.

Изоляция из композиций ОС-96-21, ОС-92-19 обеспечивает работоспособность термоэлектрогенераторов в температурном диапазоне от минус 60 до + 300 °С при одновременном действии воды и давления до 500 кгс/см<sup>2</sup>, и от минус 60 до + 600 °С, соответственно.

Известен опыт сохранения работоспособности изделий, изготовленных с применением ОСМ, при температуре жидкого азота, гелия [1, 2, 47, 224]. Композиции ОС-52-09 и ОС-56-10 применяются для нанесения слоя изоляции и крепления датчиков температуры на металлических и керамических поверхностях. Датчики, установленные с помощью композиции ОС-52-09, позволяют многократно измерять температуру в диапазоне от минус 196 до + 500 °С при одновременном воздействии вакуума до 10<sup>-5</sup> мм рт. ст. Покрытия из композиции ОС-56-10 являются электроизоляционными, термостойкими в условиях многократного изменения температуры в диапазоне от минус 196 до + 700 °С, однократного изменения температуры в диапазоне от минус 196 до + 800 °С и одновременного действия пониженного давления (1·10<sup>-5</sup> мм рт. ст.).

В целом, высоконаполненным ОСМ на основе КО связующих, для которых характерно слабое межмолекулярное взаимодействие, свойственна морозостойкость и малое изменение свойств в низкотемпературном интервале [1, 2, 104, 114, 178, 206, 223, 225, 226].

## **ГЛАВА 6**

### **О долговечности органосиликатных материалов**

Аналитические выражения долговечности полимеров и композиционных материалов на их основе достаточно подробно разработаны [227–235] и зависят от того, какой смысл вкладывать в этот термин. Под долговечностью можно понимать длительную механическую прочность материала, т. е. время от момента приложения нагрузки до момента разрыва, разрушения материала. Долговечность можно рассматривать как величину, обратно пропорциональную усредненной скорости процесса разрушения. Долговечность можно определить и как способность покрытия, клея или герметика противостоять внешним воздействиям, т. е. оставаться неизменным при воздействии окружающей среды и различных физико-химических факторов. Долговечность можно рассматривать, как способность адгезионного соединения не достигать в течение достаточно длительного промежутка времени предельного состояния, при котором дальнейшее его использование становится невозможным или нецелесообразным. В настоящее время наиболее распространенным является подход к оценке долговечности ОСМ, основанный на прогнозировании срока их службы в заданных условиях эксплуатации по результатам натурных и ускоренных испытаний.

Долговечность ОС покрытий, клеев и герметиков зависит от условий эксплуатации, природы защищаемой поверхности, вида используемой ОСК, способа формирования ОС материала и может изменяться в достаточно широком интервале: от долей секунд для высокотемпературных материалов до 20 и более лет для атмосферостойких ОС покрытий [59].

#### **6.1 О сроках службы**

ОСК обеспечивают долгосрочную защиту конструкций и объектов в различных климатических и эксплуатационных условиях. Например, срок службы защитно-декоративных покрытий ОС-12-03 по металлическим, строительным поверхностям в условиях умеренного климата — не менее 15 лет; в условиях тропического климата — 5–7 лет; окраски опор контактной сети и устройств службы электрификации Октябрьской железной дороги — не менее 10 лет; покрытий для защиты металлоконструкций и оборудования химической про-

мышленности — в зависимости от условий эксплуатации от 2 до 8 лет; защитно-декоративных покрытий металлических и железобетонных конструкций мостов и транспортных тоннелей — не менее 12 лет; противокоррозионных покрытий металлоконструкций и оборудования животноводческих помещений — не менее 6 лет [1, 2, 209, 236].

По данным ускоренных климатических испытаний (ГОСТ 9.401, метод 6) покрытия ОС-56-22, ОС-56-33 сохраняют защитные свойства в условиях умеренно-холодного климата на стали Ст3 в течение 10 лет, на сплаве Д-16 в течение 20 лет; при сроке службы 10–20 лет антиобледенительные свойства сохраняются в течение 5–7 лет [226, 237–239].

Важным для применения атмосферостойких ОСК, для создания долговечных защитных покрытий является следующее: при ремонте фасадов, ранее окрашенных масляными, вододисперсионными составами, возможно непосредственное нанесение по старым слоям. В случае перхлорвиниловых, КО и ОС слоев рекомендуется наносить промежуточный слой вододисперсионного поливинилацетатного состава [240, 241].

Безремонтный срок службы ОС покрытий может быть увеличен при нанесении ОСК в случае металлических защищаемых поверхностей по грунтовкам АК-070, ВЛ-02, ВЛ-023, ГФ-021, ФЛ-03к, ЭП-0199, грунт-эмалям «ГРЭМИРУСТ», «КОРНИКА». Предварительная обработка поверхностей каменных строительных материалов (таких как бетон, цементные штукатурки, кирпич) растворами КО соединений (например, эфиров, полиорганосилазанов, полиорганогидросилоксановой жидкостью 136–41 (бывш. ГКЖ-94) и др.) позволяет повысить долговечность обработанных поверхностей за счет структурного укрепления камня, снижения водопоглощения (без изменения паропроницаемости) и, соответственно, повышения морозостойкости.

Высокая долговечность ОСК, наличие стабильного промышленного выпуска и доступность для потребителя предопределили использованием ОСК в качестве материала для реставрации [1, 242, 243].

ОСК использовались для декоративно-защитных покрытий на штукатурных отделках зданий, а так же для защиты чёрного и цветного металла, как пропиточные материалы для сильно разрушенной древесины.

Однако при реставрации штукатурки на основе извести необходимо учитывать, что уровень неизменности ПОС, пленкообразова-

телей ОСК, в щелочной среде ряда строительных материалов, как правило, невысок. При разрушении самих КО соединений увеличивается поглощение ими влаги, вследствие чего может происходить ускоренное разрушение материала памятника. Отделение участков покрытия частично со штукатуркой и сколами кирпича обычно происходит в тех местах, где в известковом тесте сохраняются комки негашеной извести, а на кирпиче наблюдаются выходы влаги из глубины кладки.

Общие закономерности, определяющие зависимость показателей надежности ОС покрытий, герметиков и клеевых соединений от условий эксплуатации, осложнены рядом особенностей. Существуют серьезные затруднения при определении эффективного времени до начала разрушения и скорости старения этих материалов, при количественном определении предельно допустимых повреждений покрытия, адгезионного соединения или герметизирующего слоя, а также далеко не всегда возможна корректная оценка состояния защищенного металла в процессе эксплуатации.

## **6.2 О методиках оценки долговечности органосиликатных материалов, эксплуатирующихся в экстремальных условиях**

Качество современных покрытий в значительной мере зависит от правильной постановки и организации испытаний.

Важность испытаний обуславливается тем, что современные многофункциональные покрытия должны с высоким качеством и надежностью выполнять сложные функции и обеспечивать в целом комплексную надежность функционирования объекта.

Систему испытаний покрытий можно рассматривать как составную часть комплексной системы обеспечения качества высокотехнологического оборудования.

Характер и сущность новых идей создания современных температуроустойчивых ОСМ специального и электроизоляционного назначения, новых наукоемких технологий, хотя и может приводить к созданию новых методик и технологий контроля, а также видов испытаний материалов, по-видимому, не будет противоречить общим теоретическим и методологическим принципам, которые сейчас положены в основу организации систем контроля и испытаний.

Под неизбежным контролем факторов обновления (функционального, технологического, экономического) методология контроля и



испытаний будет, видимо, эволюционно совершенствоваться, развиваться, постепенно уступая место новым решениям. Вместе с тем революционных скачкообразных изменений методологии, по-видимому, происходить не будет.

Разработка новых ОСМ, как правило, связана с созданием все более и более долговечных материалов и является безусловным вкладом в решение не только научно-технических, но и экологических проблем. Однако вследствие высокой долговечности ОСМ испытывать их сложно.

Для определения областей применения ОСК и долговечности материалов были использованы и используются теперь, прежде всего, данные по изучению процессов, происходящих в этих материалах при воздействии разнообразных физических и химических факторов внешней среды. Широко используются дополняющие друг друга результаты физико-химических методов исследования, натурных, стендовых, ускоренных испытаний. Несмотря на то, что средства ускорения процессов разрушения материалов искались многие годы, и в результате разработан ряд методов ускоренных испытаний, из этого не следует, что хорошая корреляция между результатами натурных и ускоренных испытаний достигается всегда.

Отчасти это может быть объяснено сложностью моделирования, например климатических факторов, в лабораторных условиях, отсутствием достаточной информации о форме взаимосвязи как между климатическими факторами в природных условиях, так и между отдельными видами разрушений материалов, вызванных этими факторами. При оценке долговечности используют математически обоснованное планирование эксперимента для определения режимов испытания покрытий, клеев, герметиков в различных условиях эксплуатации.

Ускоренные методы позволяют в короткие сроки оценивать стойкость материала по сравнению с эталонным образцом и открывают пути для расчета их долговечности с помощью коэффициентов пересчета по показателям свойств материалов, полученных в природных условиях и по ускоренным методам. Рассматривают отношение продолжительности службы материала в натурных условиях до определенной степени разрушения к продолжительности испытания покрытия ускоренным методом до той же степени разрушения.

Для оценки эксплуатационной пригодности и расчета прогнозируемой долговечности новых ОСМ можно сравнивать показатели

технической эффективности [27, 244–246], учитывающие набор характеристических технических свойств и весомость каждого из них для выбранных условий эксплуатации для штатных и новых ОСМ [65, 72, 76, 103, 106].

Характеристические свойства ОСМ задаются их назначением, областью их применения. Например, для атмосферостойких ОС покрытий — это температура стеклования [65, 72, 187, 188, 247, 248], внешний вид [27, 239] и их изменение при воздействии на покрытие температурно-влажностных полей. Для антиобледенительных атмосферостойких покрытий — это температура стеклования [65, 188], адгезия, угол смачивания водой и угол скатывания воды с покрытия [103]. Для радиационностойких дезактивируемых покрытий — это температура стеклования [65, 188], энергетические характеристики поверхности покрытия [176, 249], адгезия. Для теплостойких покрытий и высокотемпературных клеев — это адгезия, электроизоляционные характеристики и их изменение при нагревании. Электроизоляционные свойства и их изменение при внешних воздействующих факторах являются критичными для ОС покрытий всех групп назначения. Для герметизирующих слоев — это проницаемость к различным средам, электроизоляционные характеристики, изменение этих характеристик при нагревании, состав и объем летучих продуктов разложения.

Для корректной интерпретации результатов, полученных по ускоренным методикам, условия испытаний должны максимально близко воспроизводить тип воздействия на материал, который может иметь место на практике, и тем самым воспроизводить механизм его разрушения.

Цели испытаний, проводимых на стадии разработки ОСМ, многообразны. Основная их направленность — получение экспериментальных данных о влиянии внешних воздействий на показатели качества ОСМ, о соотношении рабочих характеристик и показателей надежности [250].

Основные цели исследовательских испытаний экспериментальных образцов ОСМ могут быть сформулированы следующим образом:

— экспериментальное подтверждение теоретических моделей ОСМ в условиях, близких к эксплуатационным, а также получение оценок, позволяющих определить резервы повышения качества технологических решений и резервы надежности разработанных материалов.

— контроль качества технологии и организации процессов изготовления ОС композиций, формирования материалов на их основе, установление элементов взаимосвязи состав — технология процессов — свойства ОСМ. Корректировка технологии.

— устранение дефектов взаимодействия «ОСМ — поверхность элементов оборудования» в составе комплексного оборудования (оборудования как целого).

— сравнение новых вновь разработанных ОСМ с традиционными, хорошо себя зарекомендовавшими покрытиями, клеями, герметиками.

В ходе проведения испытаний могут быть решены следующие группы задач:

— получение эмпирических данных, необходимых для разработки новых ОСМ;

— установление соответствия материалов заданным техническим требованиям;

— определение предельных состояний ОСМ в процессе эксплуатации.

Проведение испытаний направлено на выявление

— недостатков составления рецептуры, технологий изготовления ОС композиций и формирования ОСМ, препятствующих качественному и надежному выполнению требований согласно заявленным техническим параметрам;

— отклонений от рецептуры, технологий, допущенных в процессе изготовления композиции и формирования ОСМ;

— резервов повышения качества и надежности решений.

Причину более низкого качества ОСМ, причину отклонения характеристики от заданных значений необходимо установить. Для этого, как правило, недостаточно типовых, прописанных ГОСТом и техническими условиями методик, и необходимо принять меры по совершенствованию средств и методов технического контроля процессов изготовления композиций, формирования ОСМ или в целом технологического процесса их применения.

Указанные цели и задачи испытаний — общие для ОСМ различного назначения. В то же время для покрытий, клеев, герметиков конкретного вида требуются соответствующие программы испытаний с использованием необходимых методов испытаний, с учетом их целевого назначения и определенных условий эксплуатации [250]. При этом по результатам испытаний, в отдельных случаях, программа и

методики испытаний, а также алгоритмы обработки результатов измерений могут быть дополнены или переработаны.

Сведения о количестве испытываемых образцов ОСМ; общей продолжительности испытаний и продолжительности испытаний при различных воздействующих факторах; о режимах испытаний применительно к базовым свойствам приведены в соответствующих разделах технических условий.

Однако объем испытаний не должен ограничиваться определением только базовых свойств: малярно-технологических свойств ОС композиций; декоративных, физико-механических и защитных свойств ОСМ.

Для более объективной детализированной оценки малярно-технологических свойств экспериментальных образцов ОС суспензий, паст для ОСМ специального назначения необходимы данные по их эффективной вязкости и структурно-механическим свойствам [112, 177, 251], седиментационной устойчивости [249].

Объем испытаний по определению физико-механических свойств экспериментальных образцов антиобледенительных ОС покрытий, в частности адгезии к разнообразным подложкам по ГОСТ 15140–78 [252] должен быть увеличен: необходимы данные по адгезии покрытий к более широкому кругу защищаемых или склеиваемых поверхностей (бетон, дерево, керамика, металл, стекло, стекловолокно, стеклопластик, полимерные материалы, фарфор). Эти сведения необходимо дополнить данными по совместимости ОС композиций с поверхностью по ГОСТ [253] и оценке внешнего вида покрытий по ГОСТ 9.407–2015 [254].

Объем испытаний по определению физико-механических свойств экспериментальных образцов радиационностойких дезактивируемых ОС покрытий также должен быть увеличен: в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51102–97 [255] необходимы данные по адгезионной прочности покрытий по ГОСТ 27890–88 [256] и данные по эластичности пленки при изгибе по ГОСТ 6806–73 [257].

Испытания противокоррозионных свойств экспериментальных образцов радиационностойких дезактивируемых ОС покрытий необходимо проводить в более широком объеме, — необходимо определить стойкость покрытий

— к действию дезактивирующих рецептур (дезактивирующая рецептура по ГОСТ 27708 [258]) по ГОСТ 9.403 (метод В) [259] с учетом требований ГОСТ Р 51102–97 [255];

— к действию воды по ГОСТ 9.403 (метод А) [259] с учетом требований ГОСТ Р 51102–97 [255];

— 3) к действию жидких агрессивных сред (агрессивные технологические растворы по ГОСТ Р 51102–97 [255]) по ГОСТ 9.403 (метод В) [259] с учетом требований ГОСТ Р 51102–97 [255].

При определении термостойкости экспериментальных образцов радиационностойких дезактивируемых ОС покрытий необходимо учесть требования пп. 4.4 ГОСТ Р 51102–97 [255].

Адсорбционно-физические свойства экспериментальных ОС покрытий специального назначения необходимо охарактеризовать следующими показателями качества покрытий:

— краевой угол смачивания по методу сидящей капли [260]. Для предварительной оценки дезактивируемости ОС покрытий, а также антиобледенительных свойств необходимо по измеренным данным рассчитать значения свободной поверхностной энергии покрытий [18, 176, 178, 249], а также адгезии покрытий к разнообразным подложкам;

— угол скатывания [261];

— адгезионная прочность льда к покрытию [60, 262].

При соответствии показателей качества ОСМ специального назначения требованиям технического задания электрофизические свойства могут быть детализированы (по сравнению с базовым уровнем) в части температурных зависимостей удельного объемного сопротивления, электрической прочности, тангенса угла диэлектрических потерь.

При соответствии показателей качества ОС покрытий специального назначения типовым требованиям необходимо провести исследовательские испытания по определению температуры стеклования ОС покрытий; ускоренные испытания экспериментальных образцов ОС покрытий на атмосферостойкость по ГОСТ 9.401–91 [263]; на стойкость к радиационному старению по ГОСТ 9.706–81 [264], к действию плесневых грибов по ГОСТ 9.050–75 [265] и ГОСТ 9.048–89 [266].

Значение и важность испытаний для оценки качества ОС покрытий, клеев, герметиков трудно переоценить, если учесть серьезность последствий отказа приборов и оборудования, изделий двойного назначения, на элементах поверхности которого они эксплуатируются. Разработка методик оценки долговечности по-прежнему актуальна: ускоренные испытания позволяют

уменьшить стоимость разработки новых ОСМ, сократить время, необходимое для разработки, а с другой стороны, механизм разрушения известен далеко не для всех ОСМ и условий эксплуатации. Кроме того, и наши представления о механизме разрушения меняются со временем, и это важное обстоятельство отличает наши представления от экспериментальных фактов, на которых они базируются.

## ГЛАВА 7

### **Формирование органосиликатных покрытий с заданными энергетическими характеристиками поверхности**

Покрытие, с одной стороны, может играть роль барьерного слоя, который ограничивает химические процессы окисления и коррозии или замедляет диффузионные процессы (*антикоррозионные покрытия*); или изменять механические свойства подложки, повышая ее стойкость к эрозии и истиранию (*эрозионностойкие, кавитационностойкие, фрикционные и антифрикционные*); придавать подложке новые электрические и магнитные свойства при создании электропроводящих, электроизолирующих, магнитных или антимагнитных слоев (*электроизоляционные и электропроводящие*); управлять процессом переноса тепла за счет увеличения или уменьшения теплопроводности и за счет способности рассеивать или поглощать излучение (*абляционные и радиационностойкие покрытия*) и т. д.

С другой стороны, покрытие может придавать новые свойства подложке за счет особых свойств своей поверхности, например, быть *легкодезактивируемым* или *самоочищающимся*, отражать потоки энергии и света (*антибликовые*) и другие. Большую роль в этом могут играть градиентные покрытия, в которых поверхность гидрофобна или обладает *антиобледенительными* свойствами, а толщина (слой) покрытия несет другую функцию, например, электроизоляционную.

ОС покрытия [1, 2, 59] являются носителями самых разнообразных свойств: декоративных, физико-механических, защитных, большинство из которых является проявлением характеристик материала-

ла в объемной фазе (массе). Например, антикоррозионные свойства можно рассматривать как функцию адгезионно-когезионных взаимодействий, проницаемости покрытия по отношению к различным реагентам, температуры стеклования покрытия [65, 184, 185, 187, 188]; теплостойкость — как зависимость от энергии связей компонентов, регулярности строения, молекулярной подвижности и межмолекулярного взаимодействия в объеме материала [36, 56, 65]. Варьирование состава и условий формирования обуславливают разнообразие свойств ОС покрытий.

Однако существует целый ряд свойств, обусловленных главным образом низкоэнергетическим характером поверхности ОС покрытий. В настоящее время считается общепринятым, что поверхностная энергия покрытий отражает не только химическую природу пленкообразователя, но и изменение состава и свойств полимерного композита при формировании и эксплуатации [32, 35].

Энергетические характеристики поверхности ОС покрытий и связанные с ними способность к дезактивации, низкое грязеудержание, гидрофобность, антиобледенительный эффект, т. е. свойства поверхности ОС покрытий, должны быть чувствительны к изменению химического состава поверхностного слоя.

Обычно пигментированные и наполненные полимерные композиты обладают более высокой поверхностной энергией, чем исходные пленкообразователи. В этой связи, например в отечественном радиационном материаловедении давно известны рекомендации по введению диоксида титана в форме анатаза, снижению количества пигментов в покровном слое за счет более плотной пигментации нижележащих слоев, предпочтительному применению в качестве верхнего слоя лаков [25].

Очевидно, что силикаты и пигменты, отвердители, функциональные добавки могут вносить свой вклад в значение поверхностной энергии ОС покрытия.

В настоящее время не существует методов строгой количественной характеристики поверхностной энергии твердых полимерных субстратов. Одним из надежных и широко применяемом методом оценки величины поверхностной энергии является определение поверхностной энергии по краевому углу смачивания, в наших исследованиях использован метод Оуэнса — Вендта [176, 177, 249, 267, 268].

## 7.1 Влияние химической природы отвердителей и температуры

Известно, что тип отвердителя влияет на малярно-технологические свойства ОСК, твердость и другие физико-механические свойства, содержание гель-фракции, проницаемость по отношению к различным реагентам и защитные свойства покрытий, их теплостойкость и электроизоляционные свойства, энергетические свойства поверхности покрытия и связанные с ними способность к дезактивации, грязеудержание, гидрофобность. В свою очередь, комплекс этих свойств определяет долговечность и эксплуатационную надежность ОС покрытий. Ранее были изучены некоторые элементы взаимосвязи «тип отвердителя — условия отверждения — свойства покрытия». Однако целостная картина по цепочке взаимосвязи «способ отверждения — свойства покрытия — долговечность покрытия» не была представлена, вследствие отсутствия полного объема данных и недостаточной их систематизации.

Исследование было проведено на примере ОС покрытий, предназначенных для разметки микробиологических стекол с целью выбора оптимального способа отверждения. ОС покрытия сформированы на основе суспензии тонкодисперсных наполнителей (хризотилового асбеста, талька, алюмоборосиликатного бесщелочного стекла и диоксида циркония) в растворе модифицированного полиэфиром ПМФС. Варианты исследуемых покрытий и модельных композиций (МК) представлены в табл. 7.1.

*Отвердители* вводились в ОСК по следующим схемам:

ТБТ (ТУ 6-09-2738-89) вводили в композицию в количестве 0.2–0.3 мас. % в виде 10%-го раствора в толуоле;

АГМ-9 (ТУ 6-02-724-77) вводили в композицию в количестве 2.0 мас. % в виде 50%-го раствора в толуоле;

смесь ТЭОС и ДЭА вводили в композицию в количестве 1 мас. % от содержания полимера в композиции.

Для измерения углов смачивания поверхностей ОС покрытий были выбраны тестовые жидкости — вода, глицерин, диметилсульфоксид (ДМСО), этиленгликоль.

При определении энергетических характеристик покрытий по экспериментально полученным значениям — (углам смачивания тестовых жидкостей на поверхности ОС покрытий) строили графики в координатах уравнения Оуэнса — Вендта

$$\frac{\{1 + \cos(\theta)\}\gamma_{lv}}{2(\gamma_l^d)^{1/2}} = f \left[ (\gamma_l^p)^{1/2} / (\gamma_l^d)^{1/2} \right],$$



**Таблица 7.1 — Варианты исследованных покрытий**

№ п/п	Композиция	Отвердитель	Условия формирования покрытий: отвердитель, температура (время)
1	МК 7.1	Нет	ОСК, 20 °С (10 сут) «мнимое высыхание»
2			ОСК, 80 °С (3 ч)
3			ОСК, 120 °С (3 ч)
4			ОСК, 180 °С (3 ч)
5			ОСК, 250 °С (3 ч)
6			ОСК, 300 °С (3 ч)
7	МК 7.2	Тетрабутоксититан	ОСК +ТБТ, 20 °С (10 сут) «холодное отверждение»
8			ОСК +ТБТ, 80 °С (3 ч)
9			ОСК +ТБТ, 120 °С (3 ч)
10			ОСК +ТБТ, 160 °С (3 ч)
11			ОСК +ТБТ, 200 °С (3 ч)
12			ОСК +ТБТ, 250 °С (3 ч)
13	МК 7.3	Смесь β- и γ-аминоизопропил- триэтоксисиланов	ОСК +АГМ-9, 20 °С (10 сут) «холодное отверждение»
14			ОСК +АГМ-9, 80 °С (3 ч)
15			ОСК +АГМ-9, 120 °С (3 ч)
16			ОСК +АГМ-9, 180 °С (3 ч)
17			ОСК +АГМ-9, 250 °С (3 ч)
18			ОСК +АГМ-9, 300 °С (3 ч)
19	МК 7.4	Смесь тетраэтоксисилана и диэтиламина	ОСК +ТЭОС+ДЭА, 20 °С (10 сут) «холодное отверждение»
20			ОСК +ТЭОС+ДЭА, 80 °С (3 ч)
21			ОСК +ТЭОС+ДЭА, 120 °С (3 ч)
22			ОСК +ТЭОС+ДЭА, 180 °С (3 ч)
23			ОСК +ТЭОС+ДЭА, 250 °С (3 ч)
24			ОСК +ТЭОС+ДЭА, 300 °С (3 ч)

по ним графически определяли  $(\gamma_s^d)^{1/2}$  и  $(\gamma_s^p)^{1/2}$  и рассчитывали значения полной поверхностной энергии покрытия ( $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$ ), дисперсионную ( $\gamma_s^d$ ) и полярную ( $\gamma_s^p$ ) составляющие поверхностной энергии и полярность ( $\gamma_s^p/\gamma_s$ ) [176, 267]. В табл. 7.2 приведены параметры уравнения первого порядка для каждого состава и поверхностные энергетические характеристики исследуемых ОСМ.

**Таблица 7.2 — Энергетические характеристики поверхности ОС покрытий**

МК	Режим отверждения покрытий и параметры уравнения Оуэнса – Вендта	Энергетические характеристики поверхности покрытия, мДж/м <sup>2</sup>			
		$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s^p/\gamma_s$
МК 7.1	ОСК, «мнимое высыхание» $y = 1.39x + 4.77$	24.60	22.70	1.90	0.08
	ОСК, 80 °С (3 ч) $y = 0.68x + 6.11$	37.80	37.30	0.50	0.01
	ОСК, 120 °С (3 ч) $y = -0.97x + 6.14$	38.60	37.70	0.90	0.02
	ОСК, 180 °С (3 ч) $y = 1.66x + 5.32$	31.1	28.3	2.8	0.09
	ОСК, 250 °С (3 ч) $y = 2.29x + 3.53$	17.70	12.50	5.20	0.30
	ОСК, 300 °С (3 ч) $y = 2.91x + 3.03$	17.70	9.20	8.50	0.50
МК 7.2	ТБТ, холодное отверждение $y = 0.15x + 5.33$	28.42	28.40	0.02	0.001
	ТБТ, 80 °С (3 ч) $y = -0.40x + 5.58$	31.30	31.10	0.20	0.005
	ТБТ, 120 °С (3 ч) $y = 0.24x + 6.36$	40.56	40.50	0.06	0.001
	ТБТ, 160 °С (3 ч) $y = -0.30x + 5.76$	33.30	33.20	0.1	0.003
	ТБТ, 200 °С (3 ч) $y = -0.12x + 6.02$	36.22	36.20	0.02	0.001

Продолжение таблицы 7.2

	ТБТ, 250 °С (3 ч) $y = 3.26x + 3.60$	23.60	12.90	10.70	0.40
МК 7.3	АГМ-9, холодное отверждение $y = 0.80x + 5.15$	27.10	26.50	0.60	0.02
	АГМ-9, 80 °С (3 ч) $y = 1.09x + 4.95$	25.70	24.50	1.20	0.05
	АГМ-9, 120 °С (3 ч) $y = 1.91x + 5.52$	34.10	30.50	3.60	0.10
	АГМ-9, 180 °С (3 ч) $y = 1.56x + 4.55$	23.10	20.70	2.40	0.10
	АГМ-9, 250 °С (3 ч) $y = 1.10x + 5.36$	29.90	28.70	1.20	0.04
	АГМ-9, 300 °С (3 ч) $y = 0.79x + 5.49$	30.70	30.10	0.60	0.02
МК 7.4	ТЭОС+ДЭА, холодное отверждение $y = 0.63x + 5.04$	25.80	25.40	0.40	0.01
	ТЭОС+ДЭА, 80 °С (3 ч) $y = 0.40x + 5.35$	28.80	28.60	0.20	0.006
	ТЭОС+ДЭА, 120 °С (3 ч) $y = 1.27x + 5.65$	33.50	31.90	1.60	0.05
	ТЭОС+ДЭА, 180 °С (3 ч) $y = 0.03x + 6.05$	36.601	36.60	0.001	0.00002
	ТЭОС+ДЭА, 250 °С (3 ч) $y = 1.24x + 5.35$	30.20	28.60	1.60	0.05
	ТЭОС+ДЭА, 300 °С (3 ч) $y = 1.67x + 4.92$	26.90	24.20	2.70	0.10

По данным табл. 7.2 были построены графики зависимости поверхностной энергии (мДж/м<sup>2</sup>), дисперсионной составляющей и полярности (безразмерная величина) покрытий от температуры для МК 7.1 – МК 7.4 (рис. 7.1–7.3).

При повышении температуры обработки в покрытиях начинают происходить следующие процессы: 1) до 120 °С – удаление остатков растворителя и влаги из системы; 2) выше 120 °С начинаются процессы сшивания, за счет которых происходит отверждение покрытий, и образуется более структурно-однородная система; 3) при 200–400 °С

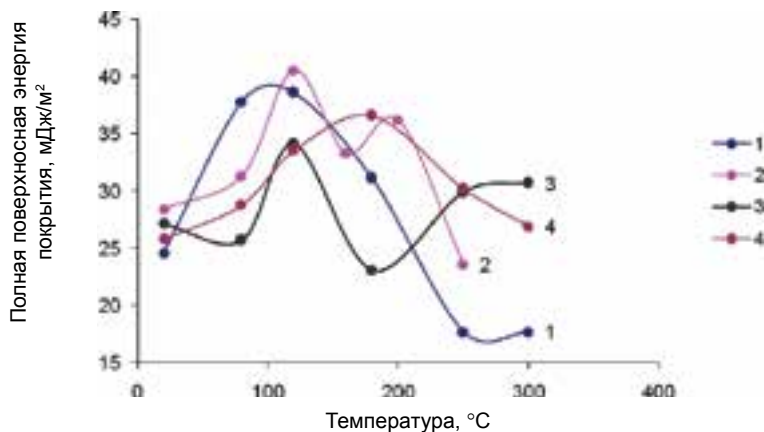


Рис. 7.1 Влияние температуры обработки покрытий на значения их полной поверхностной энергии: 1 – МК 7.1, 2 – МК 7.2; 3 – МК 7.3; 4 – МК 7.4

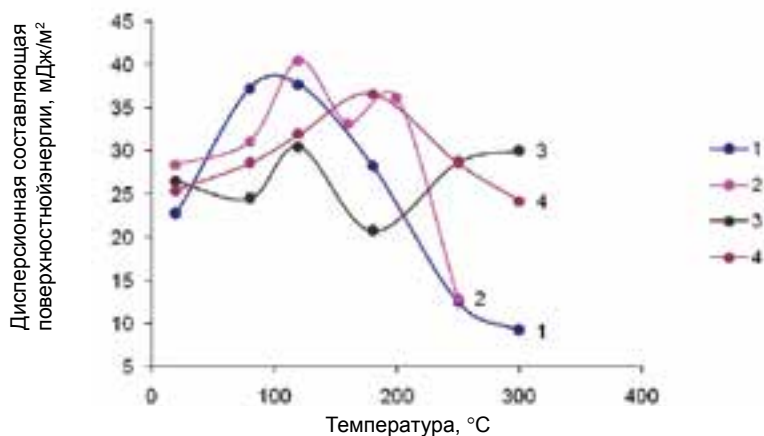


Рис. 7.2 Влияние температуры обработки покрытий на значения дисперсионной составляющей поверхностной энергии: 1 — МК 7.1, 2 — МК 7.2; 3 — МК 7.3; 4 — МК 7.4

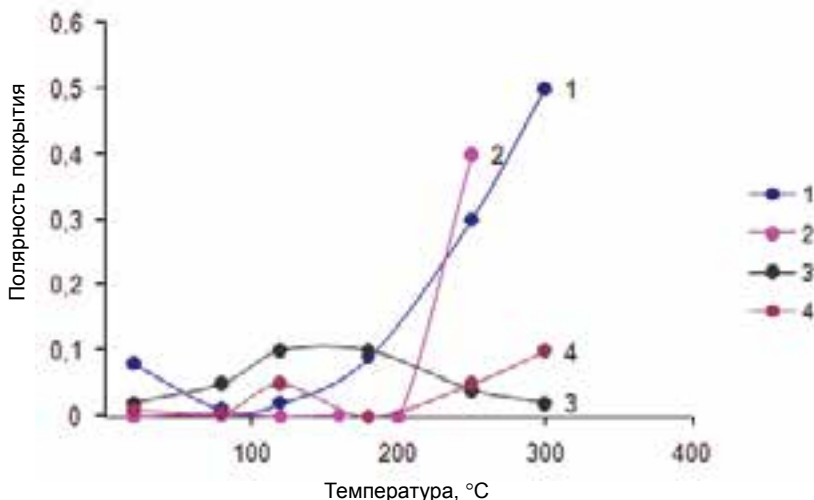


Рис. 7.3 Влияние температуры обработки покрытий на значения их полярности:

1 — МК 7.1, 2 — МК 7.2; 3 — МК 7.3; 4 — МК 7.4

выгорает органический полиэфир — пластификатор пленкообразователя покрытия.

Для всех вариантов покрытий при повышении температуры отверждения нарастают твердость, содержание гель-фракции ( $G$ , %) [171, 249, 251], что свидетельствует о возрастании степени завершения процессов отверждения покрытий.

Изменение состава и структуры покрытий при формировании, дальнейшей термообработке отражается на значениях полной поверхностной энергии покрытий  $\gamma_s$ , ее дисперсионной  $\gamma_s^d$  и полярной  $\gamma_s^p$  составляющих.

Поверхностная энергия для всех исследованных ОС покрытий лежит в интервале от 17,70 до 40,56 мДж/м<sup>2</sup>, т. е. исследованные поверхности можно отнести к низкоэнергетическим, и поскольку разность между значениями поверхностного натяжения воды и покрытия велика, то данные покрытия плохо смачиваются водой [32, 35, 269].

Для покрытий «ОСК без отвердителя», «ОСК+ТБТ» при повышении температуры значения  $\gamma_s$  и  $\gamma_s^d$  изменяются немонотонно: при 20–120 °C  $\gamma_s^d$  возрастают, затем — уменьшаются, полярность покрытий  $\gamma_s^p/\gamma_s$  заметным образом растет при 180–300 °C образуются покрытия с  $G$  97 и 90 мас. % соответственно, с меньшими значениями

$\gamma_s^d$ , чем при 20 °С, что свидетельствует о стабилизации структуры поверхностного слоя покрытий.

При отверждении при 20 °С в системах «ОСК+АГМ-9» и «ОСК+ТЭОС+ДЭА» формируются покрытия с  $G$  88 и 69 мас. % и  $\gamma_s^d$  26.50 и 25.40 мДж/м<sup>2</sup>, соответственно; в системе «ОСК+ТБТ» процессы идут медленно, чтобы повысить эффективность отверждения необходимо нагревание при температуре не ниже 160 °С.

Введение рассмотренных отвердителей в МК 7.1 при 20 °С приводит к значительному снижению полярности покрытия и обеднению его поверхностных слоев функциональными группами. Для покрытий с «сильными» отвердителями значения  $\gamma_s$  выше, чем при отверждении термообработкой, что обусловлено ростом дисперсионной составляющей поверхностной энергии, более неоднородной поверхностью, формирующейся в условиях параллельных процессов взаимодействия ПОС с отвердителем и удаления растворителя и воды из слоя покрытия. Этот вывод согласуется с данными по топологии поверхности покрытий холодного и горячего отверждения.

Из зависимостей  $\gamma_s^d=f(T)$  и  $G=f(T)$  следует, что при использовании отвердителей оптимальным является дополнительное нагревание при температуре 60–80 °С.

Таким образом, направленное варьирование природы отвердителя и температурно-временных параметров формирования ОС покрытий позволяет обеспечить эффективное отверждение и сохранить низкие значения  $\gamma_s$ .

## **7.2 Влияние структурно-механических свойств органосиликатных суспензий с введенным отвердителем на энергетические характеристики покрытия**

Структурно-механические свойства ОС суспензий во многом определяют их технологичность: седиментационную устойчивость, жизнеспособность композиций с введенным отвердителем, способность наноситься на защищаемую поверхность, а также внешний вид, свойства покрытий и энергетические характеристики их поверхности. Для ОСК, предназначенной для создания атмосферостойких покрытий, были изучены реологические свойства, в исходном состоянии (МК 7.5), разбавленной для пневматического распыления (МК 7.6), нанесения кистью (МК 7.7) и с введенным отвердителем АГМ-9 (МК 7.8 и МК 7.9) [177].

Исходная *ОСК* представляла собой суспензию тонкодисперсных слюды мусковит, талька, диоксида титана модификации рутил в растворе модифицированных органическими смолами ПОС. В качестве пленкообразователей была использована смесь модифицированного глифталевойсмолой ПДМФС состава  $\{(C_6H_5SiO_{1.5})_{1.0}[(CH_3)_2SiO]_{0.04}\}_n$  и модифицированного органическим полиэфиром № 315 ПДМФС брутто-состава  $\{[C_6H_5SiO_{1.5}][CH_3SiO_{1.5}]_{0.42}[(CH_3)_2SiO]_{1.33}\}_n$ . В табл. 7.3 представлены состав и технологические свойства исходной и модельных композиций МК 7.5 – 7.9.

**Таблица 7.3 – Состав и свойства модельных композиций**

Свойства композиций	Обозначение и состав композиций				
	МК 7.5	МК 7.6	МК 7.7	МК 7.8	МК 7.9
	ОСК	ОСК+ толуол	ОСК+ толуол	МК 2.7+ АГМ-9	МК 2.6+ АГМ-9
Дисперсность наполнителей, не более мкм	30	30	30	Не определяли	
Содержание нелетучих веществ, мас. %	63.4	56.4	50.4		
Вязкость по ВЗ-246 (4), с	67	31	21	25	35

На рисунках 7.4–7.6 представлены зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига ( $D_r=f(\tau_r)$ ). Для ОС суспензий с высоким содержанием нелетучих веществ (МК 7.5 и МК 7.6) наблюдается петля гистерезиса: прямой и обратный ход кривых течения не совпадают, т. е. для МК 7.5 и МК 7.6 должны быть характерны тиксотропные свойства (рис. 7.4) [270]. Разбавление композиции до содержания нелетучих веществ 50–56 мас. % приводит к снижению вязкости у МК 7.6, МК 7.7 и исчезновению данного эффекта у МК 7.7, ухудшению седиментационной устойчивости суспензий (рис. 7.7).

На рис. 7.5 и 7.6 приведено влияние продолжительности хранения ( $s_r$ ) (storage time) композиций МК 7.8 и МК 7.9 с введенным отвердителем на реологические свойства суспензий.

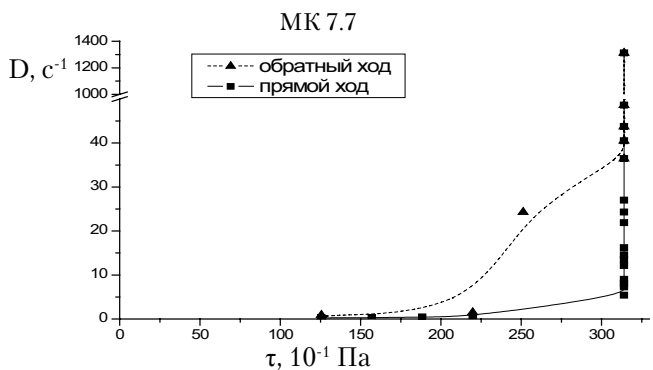
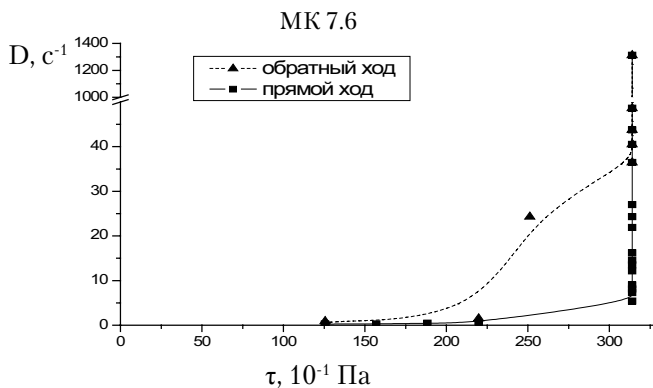
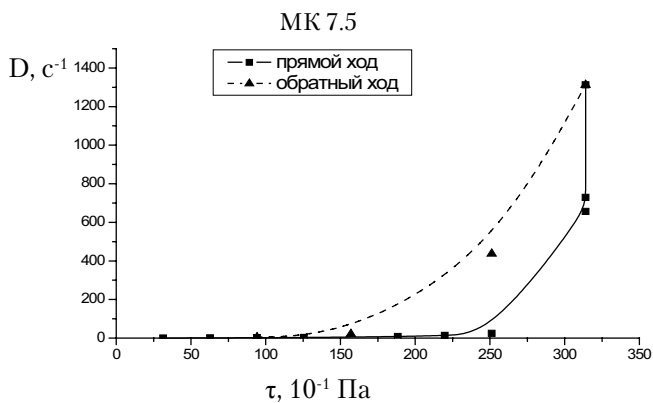
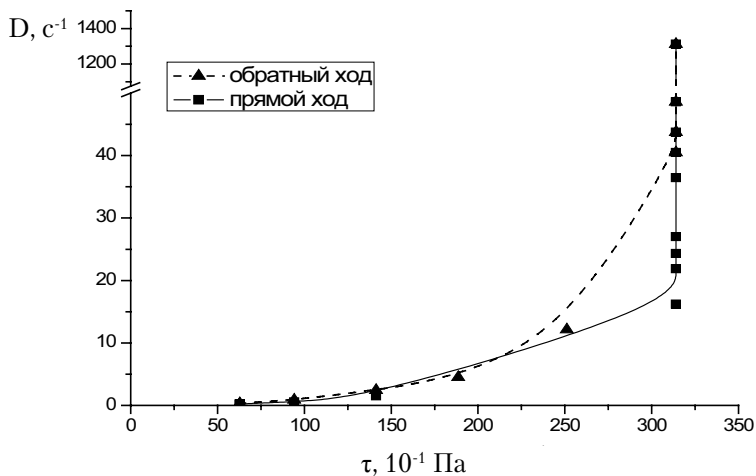


Рис. 7.4 Реологические кривые суспензий МК 7.5, МК 7.6 и МК 7.7



МК 7.8–30



МК 7.8–2620

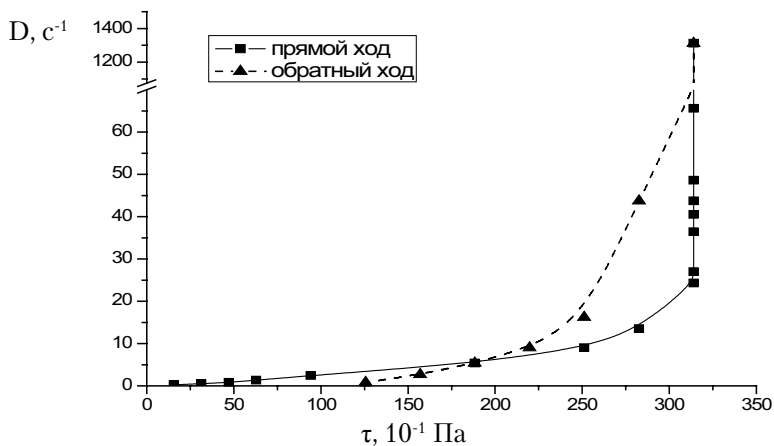
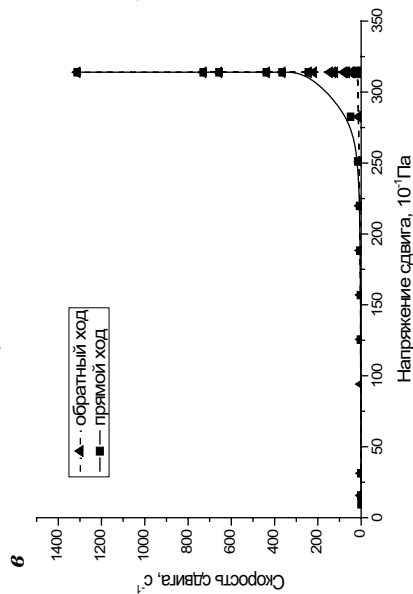
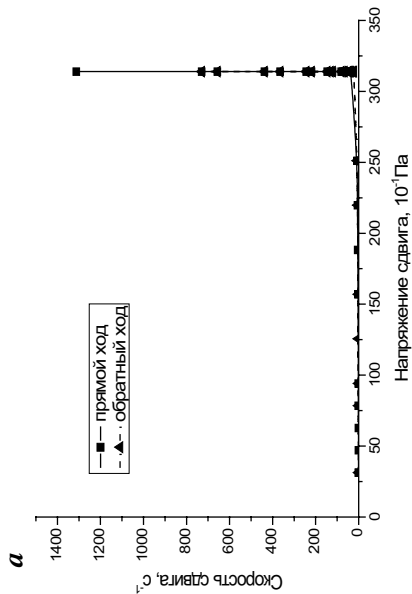
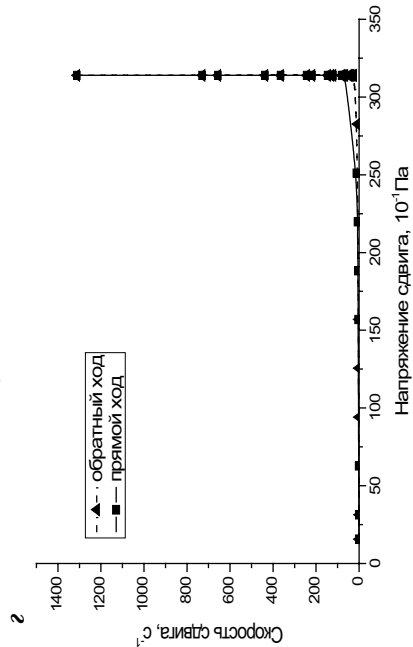
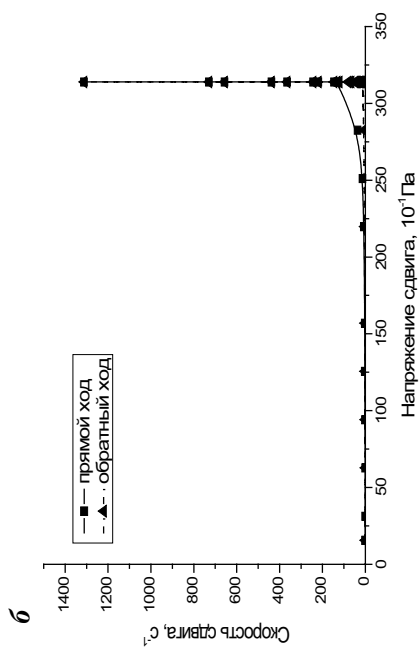


Рис. 7.5 Влияние продолжительности хранения суспензии с введенным отвердителем на реологические свойства суспензии МК 7.8. Продолжительность хранения МК 7.8 30 и 2620 мин соответственно.



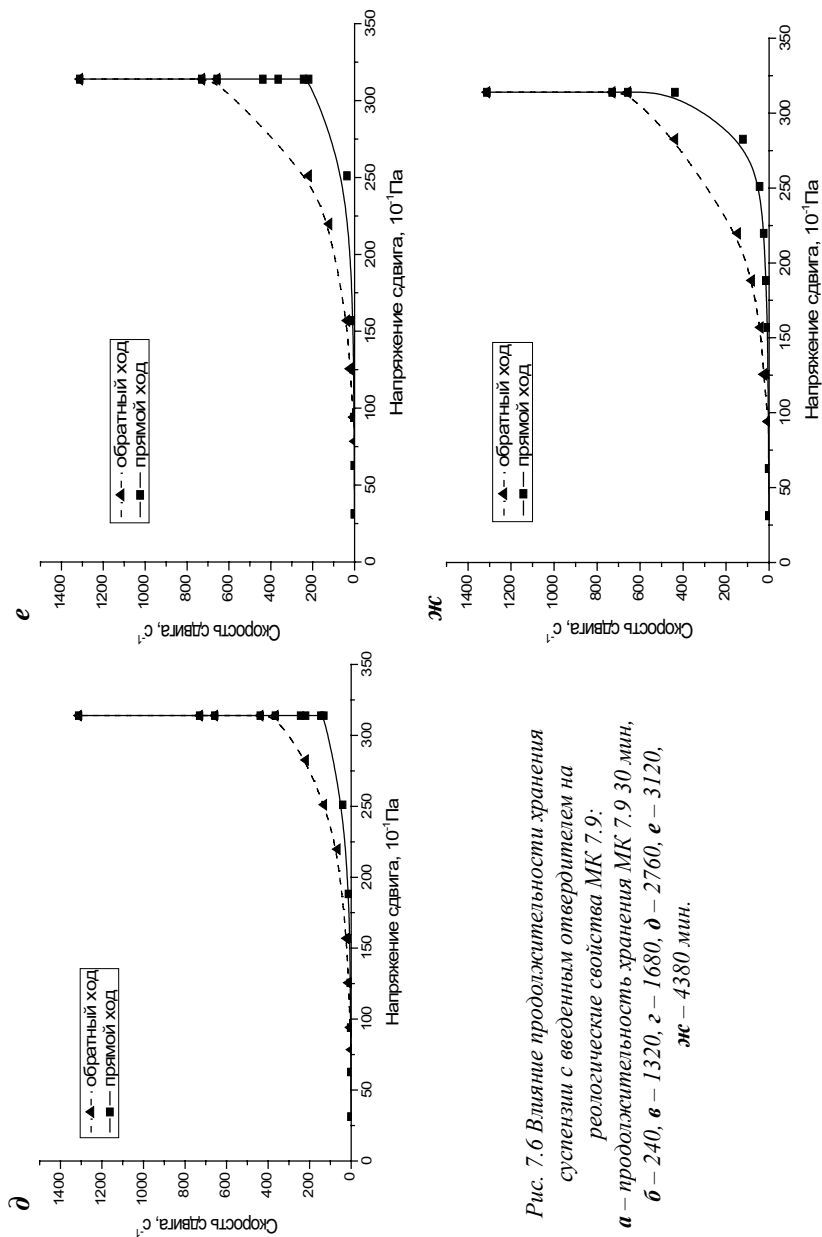


Рис. 7.6 Влияние продолжительности хранения суспензии с введенным отвердителем на реологические свойства МК 7.9;

**а** — продолжительность хранения МК 7.9 30 мин,  $\delta$  — 240,  $\epsilon$  — 1320,  $\zeta$  — 1680,  $\eta$  — 2760,  $\theta$  — 3120,  $\varphi$  — 4380 мин.

Сравнение реологических кривых для МК 7.7 (рис. 7.4) и МК 7.8 (рис. 7.5) показывает, что при введении АГМ-9 в МК 7.7 в разбавленной композиции начинает проявляться тиксотропия практически сразу после добавления раствора отвердителя. Возрастает и время истечения композиции МК 7.8 (см. табл. 7.3).

Каждую из реологических кривых рис. 7.6 условно можно разбить на несколько участков: в интервале напряжений сдвига  $\tau_t$  до 25 Па для образцов МК 7.9–30, МК 7.9–240, МК 7.9–1320, МК 7.9–1680 и приблизительно до 15 Па для образцов МК 7.9–2760, МК 7.9–3120, МК 7.9–4380 в незначительной степени проявляется дилатансия [270], т. е. напряжение сдвига в системе растет быстрее скорости сдвига, и вязкость системы  $\eta$  возрастает, а затем сначала в меньшей, а затем в большей степени сопротивление сдвигу уменьшается и  $\eta$  тоже уменьшается.

Анализируя данные для этих двух групп образцов, по-видимому, можно говорить об образовании в МК 7.9 (см. рис. 7.4 МК 7.6) ассоциатов с прочностью  $\leq 25$  Па при  $s_t \leq 1680$  мин, (т. е. в этом интервале  $s_t$  образуются ассоциаты, более прочные, чем в МК 7.6) и 15 Па при  $1680 < s_t \leq 4380$  мин (т. е. прочность ассоциатов в композиции МК 7.9 уменьшается при длительном хранении композиции с введенным отвердителем).

Вид кривых рис. 7.5 показывает также, что для композиции МК 7.9 зависимость вязкости от  $st$  имеет немонотонный характер. Вязкость образцов МК 7.9, например при  $\tau_t = 30$  Па, можно расположить в следующий ряд по убыванию  $\eta_{30} > \eta_{240} > \eta_{1320}$ , при  $s_t = 1320$  мин наблюдается минимум,  $\eta_{240} > \eta_{1320} < \eta_{1680}$ , и далее для образцов МК 7.9–2760, МК 7.9–3120 и МК 7.9–4380 вязкость уменьшается. При этом при  $s_t 1680 \div 2760$  мин происходит инверсия кривых прямого и обратного хода: при  $s_t \leq 1680$  мин  $\eta_{\text{прям}} < \eta_{\text{обратн}}$ , при  $s_t \geq 1680$  мин  $\eta_{\text{обратн}} < \eta_{\text{прям}}$ , что, по-видимому, также можно рассматривать как доказательство того, что в системе «ОСК+отвердитель+растворитель» с течением времени происходит образование ассоциатов и агрегатов, отличающихся по прочности.

Седиментационная устойчивость композиций (рис. 7.7) снижается с уменьшением вязкости суспензий, для МК с различной вязкостью можно написать следующий ряд возрастания скорости седиментации:

МК 7.5 < МК 7.9 < МК 7.7  $\leq$  МК 7.6 < МК 7.8.

При этом наиболее сильное расслаивание было отмечено для композиций МК 7.6 и МК 7.7, не содержащих отвердителей (для них отмечен также одинаковый ход кривых), и для МК 7.8.

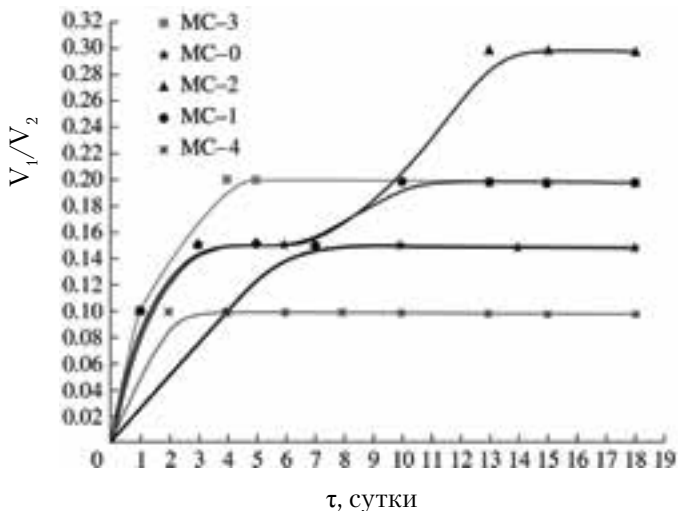


Рис. 7.7 Седиментационная устойчивость композиций:  
0 – МК 7.5; 1 – МК 7.6; 2 – МК 7.7; 3 – МК 7.8; 4 – МК 7.9

**Таблица 7.4 – Влияние продолжительности хранения МК 7.9 с введенным отвердителем на свойства покрытий**

Свойства покрытий	Продолжительность хранения композиции, $s_p$ , сут						
	1	2	3	4	5	6	7
<b>Твердость, усл. ед.</b>							
Через время $t$ , сут:							
$t=3$	0.54	0.56	–	–	–	–	–
$t=6$	0.56	0.59	0.64	0.65	0.70	0.71	0.73
$t=9$	0.59	0.60	0.66	0.68	0.72	0.73	0.73
<b>Угол смачивания водой, град</b>							
Через время $t$ , сут:							
$t=3$	92	92	–	–	–	–	–
$t=6$	92	97	103	105	105	105	106
$t=9$	92	92	96	96	97	97	97

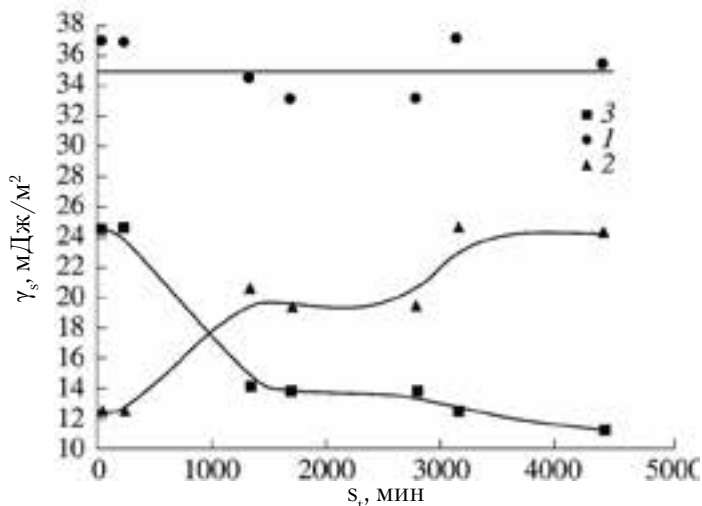


Рис. 7.8 Влияние продолжительности хранения ОСК с введенным отвердителем на энергетические характеристики поверхности, сформированной из этой композиции: 1 —  $\gamma_s$ ; 2 —  $\gamma_s^d$ , 3 —  $\gamma_s^p$ .

С возрастанием продолжительности хранения ОСК с отвердителем состояние поверхности отвержденного покрытия изменяется. Наблюдается также монотонное нарастание твердости покрытий (табл. 7.4, рис. 7.8).

Известно, что между физико-механическими свойствами полимерных композиционных материалов в суспензии и пленках и свойствами их поверхности существует взаимосвязь [35]: у материалов с низкими значениями поверхностной энергии, как правило, физико-механические свойства композиций и в жидком и твердом состоянии невысокие. В этой связи следует отметить, что значения полярной или кислотно-основной составляющей поверхностной энергии [271] (позволяющей судить о кислотно-основных свойствах поверхности покрытия) при увеличении продолжительности хранения ОС суспензии с отвердителем АГМ-9 падает (рис. 7.8), что согласуется с результатами определения гидрофобности покрытий и данными реологических исследований суспензий. Очевидно, наблюдаемое связано со структурными особенностями ассоциатов и агрегатов, которые возникают в суспензии и укрупняются, усложняются с течением времени при хранении, и, как следствие, с изменением концентрации

активных функциональных групп, которые могут выступать в роли кислотно-основных центров на поверхности покрытия. Примечательно, что для дисперсионной составляющей наблюдается обратная зависимость, что косвенно может свидетельствовать о возрастании различного рода неоднородностей в покрытии.

Обращают на себя внимание данные по изменению твердости. Кажущаяся несогласованность с данными реологических исследований, низкими значениями поверхностной энергии может быть объяснена градиентной структурой ОСМ и различной кинетикой процессов структурирования в тонком слое покрытия на воздухе и в закрытом объеме материала.

Таким образом, условия формирования ОС покрытий: наличие или отсутствие отверждающего агента, его природа, концентрация, продолжительность хранения ОС суспензии с введенным отвердителем, температура,— определяют эффективность отверждения, задают адсорбционно-физические характеристики поверхности и свойства ОС покрытий. Для покрытий с «сильными» отвердителями значения полной поверхностной энергии выше, чем при отверждении термообработкой, что обусловлено ростом дисперсионной составляющей поверхностной энергии, более неоднородной поверхностью, формирующейся в условиях параллельных процессов взаимодействия ПОС с отвердителем и удаления растворителя и воды из слоя покрытия.

Продолжительность хранения композиции с введенным отвердителем оказывает влияние на прочность ассоциатов, образующихся в суспензии, фазовую стабильность суспензии, а также на перераспределение вкладов полярной и дисперсионной составляющих полной поверхностной энергии покрытия. Прочность ассоциатов изменяется немонотонно с продолжительностью хранения ОСК, что, безусловно, отражается на свойствах ОСМ.

### **7.3 Влияние наноразмерных углеродных модификаторов**

Объектами исследования служили ОСК, модифицированные углеродными фуллеренами  $C_{60}+C_{70}$  и полиэдральными многослойными наночастицами производства ЗАО «Астрин-холдинг» (астраленами) [268].

Для исследования влияния наноразмерных модификаторов на свойства ОСК и покрытий горячего отверждения были рассмотрены 6 модельных композиций (МК 7.10–7.15).

МК 7.10 с содержанием нелетучих веществ 57 мас. % представляла собой суспензию тонкодисперсных термоактивированных хризотилового асбеста, слюды-мусковит, диоксида титана и оксида хрома (III) в толуольном растворе немодифицированного ПДМФС брутто-состава  $\{[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}][\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1.5}]_{1.37}\}_n$ , содержащего в качестве концевых ~1 мас. % силанольных групп.

В МК 7.11 добавили 1.6 мас. % фуллерена в виде 10%-го раствора в толуоле; в МК 7.12–3.2 и в МК 7.13–6.4 мас. % фуллерена.

Порошок астралена вводили в МК 7.10 при механохимической обработке в течение 3 ч, в МК 7.14–1.0 и в МК 7.15–0.2 мас. % астралена.

Отмечена хорошая совместимость углеродных наномодификаторов с компонентами композиции. В случае углеродных фуллеренов (МК 7.11, МК 7.12, МК 7.13) наномодификаторы находились в общем растворителе с пленкообразователем (толуоле), в случае астраленов (МК 7.14 и МК 7.15) — в виде нерастворимой твердой дисперсной фазы.

По данным оптической микроскопии ( $\times 12.5$ ), первоначально ровная гладкая поверхность ОС покрытий не изменилась при введении наномодификаторов.

Цвет наномодификаторов черный, поэтому при введении наномодификаторов в ОСК наблюдали изменение цвета от светло-зеленого к светло-серо-зеленому и к зеленому даже при незначительном их содержании.

Во всех случаях полученные покрытия обладали высокой теплоустойкостью (не менее 400 °С).

Во всех случаях, за исключением композиции с низким содержанием астралена 0.2 мас. %, наблюдали возрастание твердости покрытий, стойкости к царапанию, также выявлено улучшение адгезии покрытий к стали, стеклу, алюминию (табл. 7.5).

Для всех вариантов защитная способность покрытий, оцененная по влагостойкости во влажной камере при времени экспозиции 7 сут, а также по значениям угла смачивания поверхности водой оказалась высокой.

Поверхностная энергия для всех исследованных вариантов покрытий лежит в интервале 16.81–27.04 мДж/м<sup>2</sup> (табл. 7.6), т. е. исследованные поверхности можно отнести к низкоэнергетическим, что является важной предпосылкой для способности покрытий к слабому грязеудержанию, высокой гидрофобности, эффективной дезакти-



вации в случае радиоактивных загрязнений и проявлению высоких противокоррозионных свойств.

На примере композиций с  $C_{60}+C_{70}$  выявлено влияние концентрации наномодификатора на значение полной поверхностной энергии  $\gamma_s$  покрытия.

**Таблица 7.5 – Свойства модельных композиций и ОС покрытий**

Свойства	Композиции					
	МК 7.10	МК 7.11	МК 7.12	МК 7.13	МК 7.14	МК 7.15
Время механической обработки, ч	24	-	-	-	3–4	3–4
Дисперсность частиц, мкм	20	20	20	20	20	20
Содержание нелетучих веществ, мас. %	57	57+1.6	57+3.2	57+6.4	57+1.0	57+0.2
Способность наноситься	Хорошо наносится, выравнивает слой					
Цвет	светло-зеленый	зеленый			серо-зеленый	
Внешний вид	Поверхность покрытия ровная, гладкая					
Теплостойкость при 400 °С	Поверхность ровная без пузырей и трещин					
Твердость покрытия, усл. ед.	0.60	0.73	0.73	0.69	0.76	0.52
Адгезия, балл	1(3)	1(2)	1(2)	1(2)	1(2)	1(2)
Гидрофобность покрытия (угол смачивания, град)	90	90	92	92	92	90
Блеск	52	35	46	45	55	40

*Примечание: В скобках указана адгезия по методу параллельных надрезов*

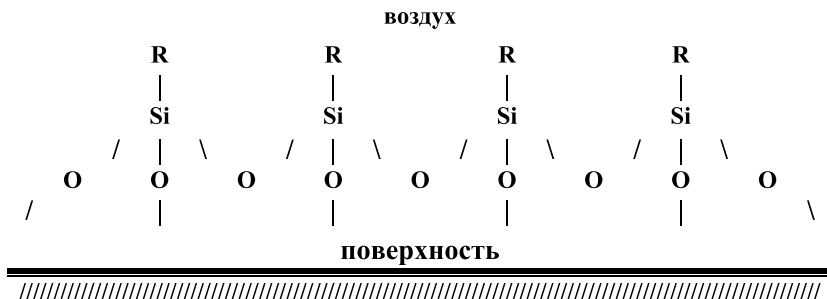
**Таблица 7.6 — Энергетические характеристики поверхности ОС покрытий с наномодификаторами**

Энергетические характеристики поверхности покрытия	Модельные композиции					
	МК 7.10	МК 7.11	МК 7.12	МК 7.13	МК 7.14	МК 7.15
$\gamma_s$ , мДж/м <sup>2</sup>	16.815	16.817	20.305	27.004	25.008	23.006
$\gamma_s^d$ , мДж/м <sup>2</sup>	16.80	16.80	20.30	27.00	25.00	23.00
$\gamma_s^p$ , мДж/м <sup>2</sup>	0.015	0.017	0.005	0.004	0.008	0.006
$\gamma_s^p/\gamma_s$	0.0009	0.001	0.0002	0.0001	0.0003	0.0003

С увеличением содержания данного фуллерепа  $\gamma_s$  покрытия возрастает, рост  $\gamma_s$  происходит с некоторого концентрационного порога и обусловлен возрастанием значения дисперсионной составляющей, значения полярной составляющей при этом уменьшается в 3–4 раза. Влияние астраленов на значения полной поверхностной энергии ОС покрытий оказалось более выраженным, что согласуется с известной дифференциацией фуллероидных наночастиц по значениям полной поверхностной энергии [272]: фуллерены, однослойные нанотрубки, многослойные нанотрубки, астралены.

При разработке и использовании ОС покрытий важным является требование формирования низкоэнергетической поверхности. Увеличивая или уменьшая значения поверхностной энергии, можно варьировать способность поверхности адсорбировать или десорбировать те или иные вещества, – с увеличением поверхностной энергии способность к смачиванию, грязеудержание повышается, что крайне нежелательно для ОС покрытий. Для атмосферостойких и противокоррозионных ОС покрытий требования к свойствам поверхности стоят не так жестко как, например, в случае дезактивируемых или антиобледенительных покрытий. Опыт исследований показывает, что для получения устойчивых характеристик для атмосферостойких ОС покрытий оптимальными являются значения полной поверхностной энергии не более 40 мДж/м<sup>2</sup>, для дезактивируемых – не более 30 мДж/м<sup>2</sup>, для антиобледенительных – не более 25 мДж/м<sup>2</sup>.

В основе послойно-неоднородной структуры большинства ОС покрытий лежит следующая особенность КО смол – пленкообразователей ОСМ: при нанесении происходит ориентация макроцепей на подложке, неорганическая часть полимеров (Si–O–Si мостики) взаимодействует с поверхностью подложки таким образом, что органические группы ПОС располагаются на поверхности покрытия как маленькие зонтики и придают покрытию низкие адсорбционные свойства (рис. 8.1).



Однако градиент состава и функций в большей степени проявляется у радиационностойких дезактивируемых и антиобледенительных атмосферостойких ОС покрытий.

Водоотталкивающий эффект КО высокомолекулярных соединений, наряду с гидрофобизацией и усилением структуры пор в случае пористых поверхностей, хорошо известен, и достаточно полно описан в литературе [261].

Для антиобледенительных атмосферостойких ОС покрытий [59, 60, 102–104, 107, 178, 179, 237–239] к настоящему времени установлены основные элементы взаимосвязи «состав – технология получения композиций и формирования ОС покрытий – структура и характеристические свойства покрытий». Требования к поверхностным энергетическим характеристикам и морфологии поверхности в случае этих покрытий наиболее жесткие среди всех ОСМ, поэтому, вкратце остановимся на физико-химических особенностях ОС покрытий данного назначения.

Общепринятой считается корреляция между антиобледенительным эффектом и гидрофобностью (или супергидрофобностью) поверхности. В последнее десятилетие большое внимание уделяется созданию поверхностей, которые сочетают супергидрофобность с иными функциональными свойствами. В то же время возможность сочетания в атмосферостойких покрытиях комплекса эксплуатационно-полезных свойств (низкие грязеудержание, проницаемость по отношению к жидким и газообразным реагентам, высокие декоративные и механические свойства, антиобледенительный эффект) по-прежнему реализована не в полной мере. До недавнего времени считалось, что для создания супергидрофобных поверхностей более полезны поверхности с выпуклостями (а не с впадинками, углублениями), хотя и признавалось, что механическая прочность последних выше [273]. Наиболее перспективными покрытиями считались поверхности, смоделированные по образцу листьев лотоса, микро- и нанощероховатости которых обеспечивали супергидрофобность и, как следствие, способность самоочищения. Однако, несмотря на интенсивные исследования в этой области в течение более пятнадцати лет, ученые по-прежнему сталкиваются с проблемами, которые ограничивают практическое применение этих материалов: недостаточная олеофобность, невозможность работы в условиях повышенных механических нагрузок и температур, а также большая себестоимость. В этой связи пристальное внимание к данному ОС покрытию более чем оправдано.

Процесс формирования антиобледенительно атмосферостойкого ОС покрытия по своей природе является адаптивным, т. е. отражает

взаимовлияние подложки, компонентов ОСМ и окружающей среды (которая может быть описана определенными условиями: температура, давление, влажность, присутствие или отсутствие загрязнений, влияние различных полей и др.). Тип и концентрация наполнителей, отверждающих агентов и растворителей оказывают существенное влияние на кинетику разделения эмульсии двух несовместимых вязких жидкостей и морфологию поверхности и в свою очередь свойства покрытия.

Для антиобледенительных ОС покрытий различных цветов угол смачивания водой  $\theta = 110 \pm 5$  сохраняется в течение длительного периода времени. Капельки воды радиусом 1–2 мм соскальзывают с поверхности при угле наклона не более 12–35 градусов. Начальное значение свободной поверхностной энергии покрытия не превышает 25 мДж/м<sup>2</sup>, покрытие проявляет гидрофобные и антиобледенительные (в случае пресного льда) свойства, низкое грязеудержание, высокую стойкость к действию плесневых грибов. Все элементы покрытия находятся в тесной морфологической связи. Сложные функциональные взаимосвязи проявляются в высокой атмосферостойкости покрытия, грибостойкости, достаточных механических свойствах общей эластичной матрицы покрытия, в регулировании антиадгезивного эффекта и сохранении его в течение длительного периода в различных климатических зонах (умеренном, умеренно-холодном и холодном климате [59, 60, 103, 104, 107, 178, 179, 237–239]).

Адгезия льда к данному покрытию меньше, чем для других атмосферостойких ОС покрытий в 1.5–2 раза; в 2–5 раз ниже по сравнению с широко используемыми органическими эмалями алкидного, винилхлоридного типа; в 7–10 и 2–9 раз ниже, чем к незащищенной стали (Ст3) оцинкованной поверхности, соответственно. Отложения льда на поверхности антиобледенительного покрытия имеют меньшую толщину, большую пористость и для их удаления требуются меньшие усилия.

При разработке антиобледенительного ОС покрытия был выбран относительно дешевый и не требующий специального оборудования метод фазового разделения полимерных систем.

Градиентные антиобледенительные ОС покрытия, сформированные на основе систем кинетически неустойчивые смеси КО олигомеров – слоистые гидросиликаты – неорганические пигменты, имеют относительно высокий уровень иерархической структуры, для которой характерны явления самоорганизации и самосборки [60, 102,

178]. Покрытие общей толщиной 50–200 мкм наносится методами лакокрасочной технологии. Помимо названных компонентов ОСК (суспензии) содержат органические растворители, отверждающие агенты и другие функциональные добавки. Долговечность антиобледенительного эффекта высокая, способность снижения адгезии льда к поверхности в некоторых случаях сохраняется, как показывает практика, в течение 5–7 лет, атмосферостойкости – до 10–20 лет. Эксперименты по определению адгезии льда к поверхности покрытия при повторном намораживании говорят о высоких антиобледенительных свойствах и сохранении способности антиадгезивного компонента мигрировать, «выпотевать» на поверхность ОС покрытия.

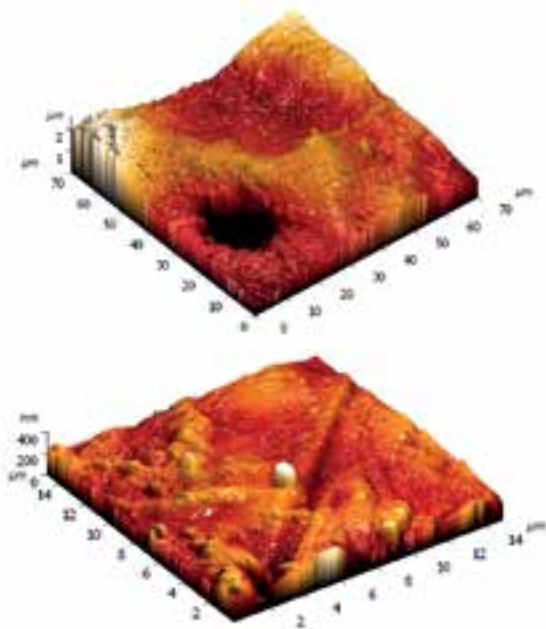
Механизм формирования градиентного ОС покрытия в рассматриваемой системе (на границе раздела «защищаемая поверхность – воздух») основан на классической концепции минимизации свободной энергии взаимодействующих элементов. В результате, макромолекулы с минимальной поверхностной энергией (для рассматриваемой системы) – молекулы полидиметилсилоксана (ПДМС) – концентрируются на границе раздела «защищаемая поверхность – воздух». По данным феноменологического исследования кинетики расслаивания эмульсии двух КО полимеров (при заданном отношении компонентов, в толуоле и при температуре  $25 \pm 5$  °С) происходит полное фазовое разделение с образованием четкой границы раздела между прозрачными растворами каждого из полимеров. При высоком содержании растворителя (выше 50 мас. %) и низком содержании ПДМС (менее 8 мас. %) система является гомогенной однофазной. При других концентрациях компонентов количество фаз в системе равно двум, система представляет собой гетерофазную смесь. В очень незначительной концентрационной области возможно образование стабильных эмульсий с многочисленными границами раздела.

Тем не менее, при образовании покрытия, представляющего собой многокомпонентную систему, в условиях нарастания вязкости в слое покрытия (за счет удаления растворителя и процессов отверждения), образуются множество отдельных фаз и определенная переходная диффузионная граница раздела.

В градиентных антиобледенительных ОС покрытиях наряду с энергией поверхности на формирование и свойства поверхностных и граничных слоев влияет высокая подвижность молекулярных цепей ПДМС. Регулирование реакционной способности ПДМФС и ПДМС (при варьировании качественного и количественного состава напол-

нителей, концентрации отвердителя и растворителя) позволило получить ОС покрытия широкой цветовой гаммы, нижний граничный и глубинные отвержденные слои которых обеспечивают стойкую адгезию к подложкам (стали, алюминию и алюминиевым сплавам, стеклотекстолиту) и надежные защитные свойства. Поверхностный слой гетерофазен, преимущественно состоит из ПДМС. Взаимодействие ПДМС с отвердителем ТБТ, по-видимому, приводит к увеличению длины цепи и появлению разветвлений у низкомолекулярного линейного каучука, что согласуется со ступенчатостью взаимодействия ПДМС и ТБТ, фазовыми равновесиями в полимерной смеси, данными АСМ и оптической микроскопии (рис. 8.2 и 8.3).

По данным АСМ (рис. 8.2) рельеф несущего слоя градиентного ОС покрытия содержит различные по глубине круглые дыры-колодцы (диаметром 20–25 мкм) и узкие борозды-канавы с шириной примерно 1 мкм. Покрытие имеет относительно гладкую скользкую поверхность с шероховатостью  $R_z$  примерно от 200 нм до 1–2 мкм.

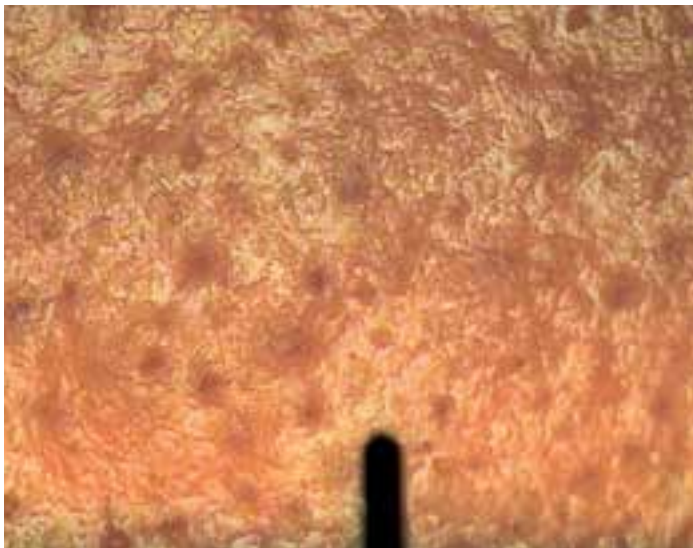


*Рис. 8.2 АСМ-изображение типичных участков поверхности антиобдентельного ОС покрытия*

Полимерная матрица покрытия включает подвижный антиобledenительный слой – «смазку», верхний слой насыщен антиадгезивным компонентом – ПДМС. При этом по данным оптической микроскопии (рис. 8.3) наружная поверхность покрытия гетерофазна: поверхность покрытия частично покрыта гидрофобными доменами ПДМС, который не образует на ней сплошного слоя.

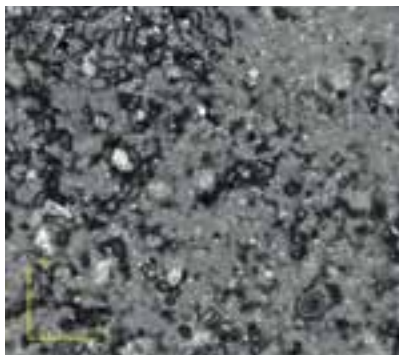
Таким образом, поверхность антиобledenительного ОС покрытия является и шероховатой, и гетерофазной, для рисунка 8.3 можно дать следующее описание: «анемоны с волнистыми щупальцами на поверхности».

На рис. 8.4 представлены данные по топологии поверхности покрытия, полученные методом лазерной микроскопии. 3D-изображения высокого разрешения (**а**), в реальном цвете (**б**) и по высоте (**в**) в целом согласуются с результатами, приведенными выше. Измерение различий по высоте между двумя точками поверхности (отстоящими друг от друга на 20 мкм) показывает, что шероховатость поверхности не превышает 2.5 мкм.

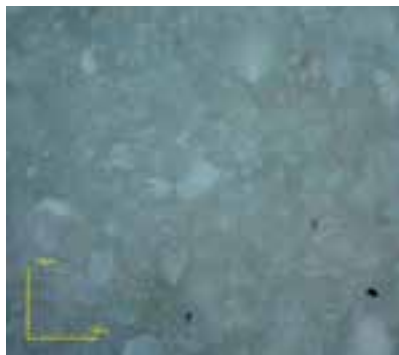


*Рис. 8.3 Микроструктура поверхности антиобledenительного ОС покрытия.  
Оптическая микроскопия, метка 25 мкм.*

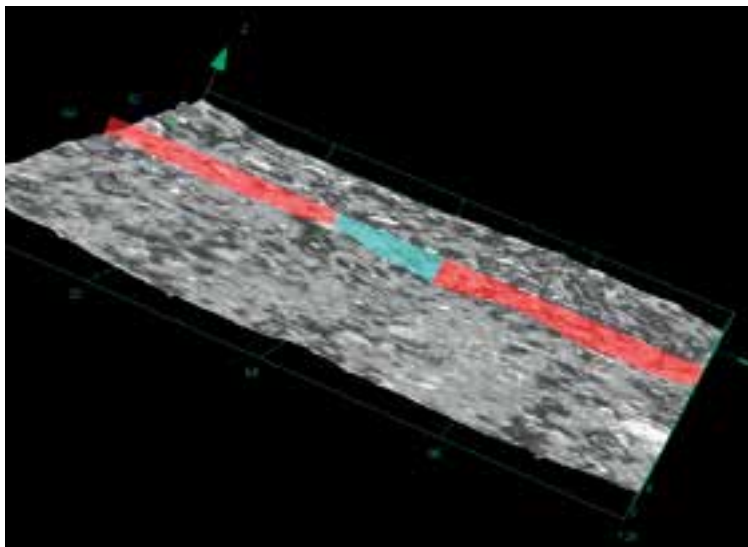




*a*



*б*



*в*

*Рис. 8.4. Микроструктура поверхности антиобледенительного ОС покрытия. Лазерная микроскопия, LEXT OLS4000, Япония, линзы объектива MPLAPON100XLEXT». 3D-изображение высокого разрешения (слева).*

*3D-изображение в реальном цвете (справа). Размер изображения 129×129 мкм, размер изображения 1024×1024 пикселей, уровень 20×20 мкм. Измерение различий по высоте между двумя точками поверхности (отстоящими друг от друга на 20 мкм) показывает, что шероховатость поверхности не превышает 2.5 мкм (внизу)*

С точки зрения современных методов исследования образовавшаяся поверхность представляется достаточно, грубой, микрошероховатой. Тем не менее, более детальное обследование поверхности покрытия (рельефа его несущего слоя) говорит о существовании в случае этого покрытия мультимодальной шероховатости, в том числе наношероховатости (рис. 8.2). В то же время исследования показывают, что для морфологии антиобледенительного ОС покрытия характерна определенная периодичность структур (рис. 8.3, 8.4).

Проявление долговременного антиобледенительного эффекта у ОС покрытий ОС-56-22, ОС-56-33 в условиях различных климатических зон, безусловно связано с химическим составом и особенностью морфологией, топологией поверхности данных покрытий. Для рассматриваемых систем возможен пространственно-временной полиморфизм, проявляющийся в склонности к изменению структурно-конформационного состояния под действием внутренних и внешних факторов, что может приводить к множеству структурно-устойчивых модификаций (метастабильных состояний), обуславливающих многообразие свойств атмосферостойких ОС покрытий и их способность к самовосстановлению и самоочищению.

## ГЛАВА 9

### **Химические реакции на межфазных границах в процессе формирования и старения температуроустойчивых органосиликатных материалов**

Межфазные взаимодействия и поверхностные явления играют огромную роль в ОСК, которые являются многокомпонентными гетерогенными системами. Они проявляются на стадии изготовления ОСК, на стадии формирования и отверждения ОС покрытия, клеевого или герметизирующего слоя, и, наконец, в ходе эксплуатации. Межфазные взаимодействия могут проявляться в виде *физических* (например, седиментация и агрегация твердых частиц наполнителей в растворе ПОС – пленкообразователей ОСК [274]) и *химических* процессов. При действии высоких температур в ПОС протекают конкурирующие реакции деструкции и структурирования. Термодеструкция наполненных ПОС зависит от состава и структуры полимера и наполнителя, а также их

взаимного влияния. Присутствие активных наполнителей может, как известно [56], действовать двояко: одни из них усиливают деструкцию, а другие оказывают стабилизирующее действие. Кроме того, наполнители при нагревании тоже претерпевают изменения. И именно *химическое взаимодействие между компонентами системы «ПОС – силикат – оксид» в широком интервале температур позволяет подвергать ОСМ длительной эксплуатации при температурах значительно более высоких температур их формирования* [54]. Этот тезис материаловедения ОСК оказался лишь слегка обозначенным, не раскрытым в публикациях. Очевидно, что основные направления разработки новых высокотемпературных ОСК должны быть связаны с исследованием вклада химических реакций в процессы формирования и старения ОСМ, поэтому в данной главе будет уделено пристальное внимание химическому аспекту взаимодействий в ОС системах.

В целом, как уже отмечалось, ОСМ являются высоконагревостойкими материалами, примеры их применения многочисленны [1, 2, 5–8, 41, 51, 52, 59, 119, 121, 122, 132, 147, 172]. Они используются для теплозащиты изделий ракетной техники, теплостойкой антикоррозионной защиты оборудования химических заводов, выхлопных патрубков и глушителей, электронагревателей, изоляции температурочувствительных элементов, в частности микротермопар, гибких проводов ПОЖ и ПЭЖБ, термоэлектрических источников тока, высокотемпературных тензорезисторов и т. д.

В данной главе мы остановимся на ОСК для высокотемпературной тензометрии, ниже будут рассмотрены условия эксплуатации ОСК в тензометрических устройствах, что необходимо для определения требований к свойствам ОСМ этого назначения, а через них к их составу и структуре.

## **9.1 Температуроустойчивые органосиликатные материалы для высокотемпературной тензометрии**

Сложность аналитических расчетов прочности и долговечности узлов и деталей энергетического оборудования тепловых и атомных электростанций, авиационной техники вызывает необходимость проведения исследований напряженного состояния в широком диапазоне температур на стадии проектирования, при стендовых испытаниях и в натурных условиях.

Для проведения прочностных исследований наиболее широко используется метод тензометрирования с применением термостойких тензорезисторов. Напомним, слово *тензорезистор* происходит от латинского *tensus* – напряженный и *резистор*, означает резистор, изменяющий свое сопротивление при деформации (сжатии или растяжении), вызываемой механическими напряжениями [119, 275].

Точность измерения деформаций и других механических величин с помощью тензорезисторов зависит от свойств чувствительного элемента (например, тензометрической проволоки диаметром 20–30 мкм, фольги толщиной 5–10 мкм) и клея, конструкции тензорезисторов, технологии их изготовления и наклейки. Наибольший процент погрешности, особенно при повышенных температурах, приходится на упругие свойства тензорезисторов, которые в свою очередь зависят от свойств клея и режимов его отверждения при установке на объект измерения. Клей участвует в передаче деформации от детали на тензочувствительный элемент измерительного устройства.

К связующим для высокотемпературных тензорезисторов (ВТР) предъявляются следующие основные требования:

- хорошая адгезия к чувствительному элементу тензорезистора и исследуемому объекту;
- высокая величина электросопротивления изоляции между чувствительным элементом тензорезистора и объектом исследования;
- высокий модуль упругости для обеспечения точной передачи деформации от объекта к тензорезистору;
- химическая нейтральность к тензопроволоке и материалу объекта;
- простота технологии применения;
- способность длительное время сохранять в нормальных условиях технологические и тензометрические характеристики.

Перечисленные свойства трудно совместимы, особенно такие эксплуатационно-значимые, как высокая адгезия к различным конструкционным материалам и высокое электрическое сопротивление в широком диапазоне температур. Как правило, чем выше электроизоляционные свойства связующего, тем ниже его механическая прочность и адгезия.

Значительные затруднения при разработке высокотемпературных связующих вызывает необходимость обеспечения приблизительно-

го равенства коэффициентов термического линейного расширения (КТЛР) связующего и материала исследуемого объекта, чем в значительной мере и определяется способность связующего выдерживать циклические нагревы и охлаждения без растрескивания. Однако для большинства ОСК этот фактор не является решающим. Во-первых, различие в КТЛР ОС клеев и электротехнических сталей незначительно: у ОС клеев он составляет  $(2.50-2.85) \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ , а после воздействия температур выше  $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$  падает до  $\sim 1.12 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ , приближаясь к КТЛР стали [2, 119]. Во-вторых, величина КТЛР для ОСМ может регулироваться изменением их состава при введении тех или иных наполнителей. Таким образом, в клеевом шве создаются лишь незначительные напряжения.

В высокотемпературной тензометрии широко применяются композиции ОС-52-02 зеленая и ОС-82-01 зеленая (ТУ 84-725-78 с изм. 1–10).

Композиции ОС-52-02 и ОС-82-01 используются для тензометрирования деталей и узлов машин атомных энергетических установок в диапазоне температур от минус 60 до  $+500$  ( $550$  – в случае ОС-82-01) $^{\circ}\text{C}$ . Клеевые швы и покрытия на основе композиций могут длительно эксплуатироваться при сравнительно высоких температурах (табл. 9.1). Например, после выдержки при температуре  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1000 ч диэлектрические свойства композиции ОС-52-02 изменяются следующим образом:  $\rho_v$  снижается до  $1.0 \cdot 10^9 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ,  $E_{\text{пр}}$  – до 6.0 кВ/мм,  $\text{tg}\delta$  имеет значение 0.03,  $\epsilon$  не изменяется [1, 2, 119]. Клеевые швы (и покрытия) на основе ОС-82-01 обладают высокой стойкостью к термоударам: выдерживают не менее 20 циклов при изменении температуры от минус 60 до плюс  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , и не менее 150 циклов – от плюс 20 до плюс  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; характеризуются высокой вибропрочностью, влагостойкостью. Так, после старения в течение 300 ч в камере с относительной влажностью 98–100 % удельное объемное сопротивление снижается не более чем до  $1.0 \cdot 10^{11} - 1.0 \cdot 10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ .

Композиция ОС-82-01 используется для изготовления и приклеивания на объект тензорезисторов типа ВТР-КТМ с чувствительным элементом из константановой проволоки, предназначенных для эксплуатации в области температур 20– $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; тензорезисторов с чувствительным элементом из проволоки сплава ПдСрМ-36-4 для эксплуатации при 20– $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; тензотерморезисторов типа ТТР-ЛС-22-24 с чувствительным элементом на основе сплава платина – вольфрам. Данная ОСК применяется и как материал для изоляции высокотемпературных линий связи тензорезисторов [276].

**Таблица 9.1 – Зависимость диэлектрических свойств ОСМ от температуры**

ОСМ	Свойства ОСМ при различной температуре					
	20 °С	100 °С	200 °С	300 °С	400 °С	500 °С
ОС-52-02 ОС-92-18	tgδ (при 50 Гц)					
	0.02 0.03	0.02 –	0.08 –	0.35 –	0.45 –	– –
ОС-52-02 ОС-92-18	ε (при 50 Гц)					
	3.8 3.7	4.0 –	4.0 –	4.2 –	4.2 –	– –
ОС-52-02 ОС-82-01 ОС-92-18	E <sub>пр</sub> , кВ/мм					
	27.0	–	21.0	–	–	11.4
	18.0	–	–	–	–	7.5
	35.0	–	–	20.0	–	10.0
ОС-52-02 ОС-82-01 ОС-92-18	ρ <sub>v</sub> , Ом·см					
	7.0·10 <sup>15</sup>	6.0·10 <sup>15</sup>	8.0·10 <sup>14</sup>	3.1·10 <sup>12</sup>	8.0·10 <sup>10</sup>	6.0·10 <sup>9</sup>
	1.0·10 <sup>14</sup>	–	–	–	–	1.0·10 <sup>9</sup>
	2.5·10 <sup>15</sup>	–	–	2.2·10 <sup>13</sup>	–	3.0·10 <sup>12</sup>

Тензотерморезисторы типа ТТР-ЛС-22-24, на основе связующего ОС-82-01 пригодны для длительной эксплуатации в условиях циклических теплосмен лишь до температуры 550 °С. Это связано с потерей адгезии ВТР к поверхности детали (вплоть до отслаивания) после охлаждения от 550 °С и со снижением электроизоляционных свойств связующего при температурах выше 550 °С.

Композиция ОС-92-18 серая при повторных теплосменах 20...750...20 °С полностью сохраняет адгезию к поверхности исследуемого объекта. Минимальные значения сопротивления изоляции в выборках ВТР на ОС-92-18 при максимальной температуре, равной 750 °С, сохраняют достаточно высокую величину 0.5–1.0 МОм.

В настоящее время связующее типа ОС-92-18 является базовым для изготовления в НПО ЦКТИ им. И.И. Ползунова высокотемпературных тензорезисторов всех типов. Увеличение предельной температуры эксплуатации тензорезисторов типа ТТР ЛС-22-24 до 750 °С позволило существенно расширить диапазон применения тензометрии в машиностроении [276, 277].

Высокие температуры отверждения (250–270 °С) ОС клеев не позволяют в ряде случаев использовать их для приклейки тензорезисторов непосредственно на изделие. В этих случаях используют тер-

мокомпенсированные (тарированные) тензорезисторы. С конца 1960-х отечественной промышленностью выпускаются на основе ОСК ОС-52-02 и ОС-82-01 высокотемпературные тарированные тензорезисторы типа НМП-430М, в частности, они были использованы для исследования напряженного состояния основных деталей корпуса реактора Ново-Воронежской АЭС в стендовых и натурных условиях при температурах до 500 °С [2, 275].

Наличие металлической подложки с тензочувствительной решеткой, например, из константановой проволоки, прикрепляемой к подложке – фольге ОС композицией, позволяет провести необходимую термообработку тензорезисторов в лабораторных условиях, определить температурные характеристики каждого тензорезистора и установить на исследуемом объекте посредством точечной контактной электросварки. Однако, это не всегда возможно. Кроме того, следует иметь в виду, что тарированный тензорезистор в некоторых случаях может передавать на тензочувствительную решетку искаженные значения деформаций.

С целью снижения температуры отверждения в тензометрические ОС клеи вводят отвердители, а также ПОС с высокореакционноспособными функциональными группами. Этот прием реализован в композициях ОС-52-05 и ОС-52-15 зеленого цвета.

Клеевые швы теплостойки до плюс 500 °С, стойки в условиях перепадов температур от плюс 500 до минус 60 °С, характеризуются высоким объемным сопротивлением – при 20 °С не менее  $1.0 \cdot 10^{13}$  Ом·см, высокой электрической прочностью – не менее 10 кВ/мм, при нагревании при температуре 200 °С  $\rho_v$  снижается до  $1.0 \cdot 10^{10}$  Ом·см, после выдержки в условиях относительной влажности 95–98% при 20 °С в течение 24 ч  $\rho_v$  снижается до  $1.0 \cdot 10^9$  Ом·см.

В композиции ОС-52-05 и ОС-52-15 перед употреблением вводят пластификатор и отвердитель. Отверждение проводят по следующим режимам: 1) медленный подъем температуры до 150–160 °С, выдержка в течение 5–6 ч или 2) подъем до 70 °С и выдержка в течение 72 ч. В качестве пластификатора в ОС-52-05, например, применяется полинонилсилоксан, в качестве отвердителей – полинонилсилазан и триэтаноламинтитанат в количестве до 2 % каждого из расчета на содержание нелетучих в материале. Композицию с введенными целевыми добавками тщательно перемешивают, выдерживают 1 сут, а затем используют для изготовления и наклейки тензорезисторов, срок хранения клеевой композиции – не менее 10 сут. Пленки клеев

ОС-52-05 и ОС-52-15 обладают высокими механическими характеристиками, устойчивы в условиях тропического климата [2].

Тензорезисторы на основе ОС клея ОС-52-05 с тензометрической решеткой из константановой проволоки после отверждения по вышеуказанным режимам позволяют измерять статические и динамические деформации (до 0.5 % при 350 °С) в конструкциях, выполненных из углеродистых и легированных сталей, никеля, молибдена, титана, алюминия и их сплавов в условиях переменного режима в интервале температур от минус 60 до 500 °С с градиентом нарастания температуры до 50 °С/с, величина ползучести при 350 °С не более 1 % [278].

Высокотемпературные ОС клеи относятся к радиационностойким материалам, что обусловлено, главным образом, их составом и структурой, о чем подробно рассказано в главе 2.

В начале 1980-х по методике [279] проводили исследования радиационной стойкости ОСК ОС-52-05, ОС-52-15, ОС-82-01 и ОС-92-18 и на образцах, облученных в реакторе ТВР при соотношении быстрых и тепловых нейтронов 1:15, плотности потока нейтронов  $4 \cdot 10^{13}$  нейтр./см<sup>2</sup>·с  $\pm 8\%$  и интегральной дозе до  $10^{19}$  нейтр./см<sup>2</sup>.

После облучения потоком  $1.5 \cdot 10^{17}$  нейтр./см<sup>2</sup> для образцов пленок толщиной 180–200 мкм (на подложке из алюминиевого сплава Д-16) горячего отверждения ОС-52-05, ОС-52-15, ОС-82-01, ОС-92-18 было отмечено только углубление цвета [128]. После облучения потоком  $1.4 \cdot 10^{18}$  нейтр./см<sup>2</sup> все образцы в большей или меньшей степени потемнели, однако, состояние поверхности пленок практически не изменилось. После облучения потоком  $1.4 \cdot 10^{19}$  нейтр./см<sup>2</sup> обнаружены единичные, в случае с ОС-82-01 поверхностные трещины, а в случае ОС-52-05 – трещины на всю толщину пленки. У всех ОСК  $\rho_v$  и  $\text{tg}\delta$  при интегральной дозе  $N \leq 10^{18}$  нейтр./см<sup>2</sup> изменялись в пределах ошибки измерения, исключение – ОС-52-05, у которой при  $N = 10^{18}$  нейтр./см<sup>2</sup> наблюдалось снижение  $\rho_v$  почти в 2 раза. При  $N \geq 10^{19}$  нейтр./см<sup>2</sup> у всех неповрежденных образцов наблюдалось снижение  $\rho_v$  до  $10^{15}$  Ом·см, и возрастание  $\text{tg}\delta$  в 2–4 раза. В отличие от электрических свойств микротвердость возрастала в 2–3 раза уже при  $N \approx 10^{18}$  нейтр./см<sup>2</sup>, а при  $N \approx 10^{19}$  нейтр./см<sup>2</sup> в 5–10 раз.

Рассмотренные ОСК широко используются в настоящее время в высокотемпературной тензометрии, обеспечивая тензометрирование объектов при температурах не выше 750 °С.



Однако, современный уровень развития производства, постоянное совершенствование конструкций газовых турбин, реактивных двигателей и космической техники, предъявляет к свойствам ОСК для высокотемпературной тензометрии более жесткие требования, и в первую очередь, работоспособность в температурном диапазоне от минус (60–40) до плюс (900–1200) °С, сохранение удовлетворительной адгезии к жаропрочным сплавам и высоких электроизоляционных свойств во всем интервале температур.

## **9.2 Физико-химические аспекты выбора компонентов для рецептур высокотемпературных органосиликатных композиций**

Выбор направления создания нового поколения высокотемпературных ОСК связан с изучением межфазных взаимодействий при нагревании композиций, к которым, следует отнести влияние термодеструкции на поведение наполнителей и влияние наполнителей на процессы термостарения системы.

Выше особо подчеркивалось отсутствие в материаловедении ОСК жестких, четко прописанных физико-химических критериев выбора оксидных и силикатных компонентов для высокотемпературных материалов, некоторая «случайность», «необоснованность», «перегруженность» (возможно, кажущиеся) многокомпонентных рецептур композиций.

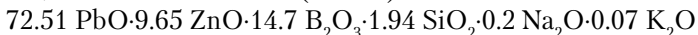
Анализ состава специальных, термостойких, электроизоляционных по назначению ОСМ (табл. 5.1) позволил сделать вывод о широком применении оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и его различных сочетаний с оксидами  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CoO}$  для создания покрытий и клеев с длительной теплостойкостью до 400–500 °С.

При разработке вакуумноплотных ОС герметиков [47] с рабочими температурами до 500 °С был использован известный к тому времени опыт создания стеклоэмалевых и стеклокерамических электроизоляционных покрытий, особенностью которых является необходимость высокотемпературного обжига (иногда на 200–450 °С выше рабочих температур), и, соответственно, введения в состав стекла поверхностно-активных оксидов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  с целью улучшения смачивания расплавом стекла поверхности металлической подложки [280–282].

Исследование систем ПОС – силикат – стекло позволило разработать к середине 1970-х гг. группу композиций для вакуумноплотных герметиков желтого цвета [1, 47], изменения электроизоляцион-

ных характеристик которых в зависимости от температуры термообработки представлены на рис. 9.1.

В ходе исследования выяснилось, что при использовании (синтезированного в лабораторных условиях) бесщелочного цинкоборосвинцового стекла состава (мас. %)



с температурным интервалом размягчения 340–370 °С могут быть получены ОС покрытия, сохраняющие высокие значения удельного объемного сопротивления в интервале температур до 700 °С. Позже было показано, что композиция ОС-52-07, содержащая данную стекловидную добавку, выдерживает кратковременные воздействия температур до 1200–1500 °С [1], правда, при использовании в качестве подложек специальных жаростойких сплавов. Из рис. 9.1 видно, что:

1) покрытия, содержащие цинкоборосвинцовые стекла, обладают максимальными значениями удельного объемного сопротивления;

2) увеличение общей (суммарной) щелочности боросиликатных стекол приводит к более выраженной зависимости электроизоляционных характеристик от температуры или, другими словами, снижению теплостойкости покрытия.

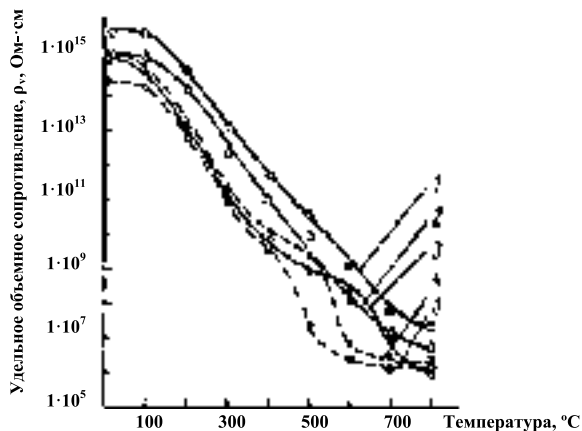


Рис. 9.1 Удельное объемное сопротивление покрытий из ОСК в зависимости от температуры термообработки и состава стекла [47]:

- 1 – 72.51 PbO·9.65 ZnO·14.7 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·1.94 SiO<sub>2</sub>·0.2 Na<sub>2</sub>O·0.07 K<sub>2</sub>O (по анализу);
- 2 – 78.07 SiO<sub>2</sub>·13.97 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.69 (CaO+MgO)·0.44 CoO·0.2 Na<sub>2</sub>O·4.03 K<sub>2</sub>O;
- 3 – 76.98 SiO<sub>2</sub>·13.72 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.66 (CaO+MgO)·0.62CoO·4.64 Na<sub>2</sub>O·1.7 K<sub>2</sub>O;
- 4 – 60 SiO<sub>2</sub>·12 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·8 CaO·6 ZnO·6 Na<sub>2</sub>O·8 K<sub>2</sub>O;
- 5 – 53 SiO<sub>2</sub>·12 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·10 CaO·6 ZnO·5 Na<sub>2</sub>O·11 K<sub>2</sub>O·3 Li<sub>2</sub>O

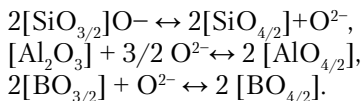
Позднее, к концу 1990-х было разработано ОС покрытие ОСМ-14, содержащее малощелочное алюмоборосиликатное стекло, выдерживающее кратковременный нагрев до 800–900 °С [114, 198]. Явное преимущество этой стекловидной добавки заключалось в том, что используемое стекло выпускалось в промышленном масштабе Новгородским заводом стекловолокна.

Отметим, сравнивать уже известные композиции сложно, они существенно отличаются по составу, общим для них – наличие малощелочных боросиликатных стекол и модифицированного органическим полиэфиром ПДМФС.

Относительно силикатных и оксидных компонентов существовала неопределенность их функционального назначения. По-прежнему отсутствовали критерии отбора наполнителей, однако путь многократного перебора модельных композиций представлялся не только трудоемким, но и неэффективным. Было очевидно, что необходимо использовать некоторый подход, который бы позволил прогнозировать поведение отдельных компонентов и композиции в целом при нагревании.

Выбирать компоненты, оценивать их функциональную роль в рецептуре высокотемпературной ОСК, по нашему мнению, можно опираясь на представления теории диффузионных процессов в стеклах и стеклообразующих расплавах [23, 60, 283, 284]. Такой подход, как будет показано ниже, оказывается чрезвычайно полезным при рассмотрении межфазных взаимодействий в исследуемой системе.

Расплавы асбеста, мусковита, талька относятся к основным (по данным химического анализа содержание в них  $\text{SiO}_2 < 75$  мас. %: 38.5, 34.4 и 58.7 мас. %, соответственно), их матрицу составляют полярные группировки  $[(\text{SiO}_{3/2})\text{O}]_n$ . В основных расплавах имеются свободные анионы  $\text{O}^{2-}$ , которые участвуют в переходах одних элементкислородных группировок в другие:



Известно, что при увеличении концентрации ионов комплексообразователей, способных образовывать собственные ионные ассоциаты ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ), при встраивании этих ионов в сетку кон-

центрация анионов  $O^{2-}$  значительно уменьшается. Следовательно, при введении алюмоборосиликатного стекла в кремниевокислородную матрицу покрытия, при встраивании ионов  $Al^{3+}$ ,  $B^{3+}$  в исходную сетку, концентрация анионов  $O^{2-}$  должна уменьшаться. При использовании алюмоборосиликатной стекловидной добавки должно изменяться количество подвижных носителей  $O^{2-}$ , и скорость их диффузии к реакционной границе в матрице покрытия должна изменяться. Этот вывод становится очевидным при рассмотрении процессов диффузии с точки зрения термодинамики неравновесных процессов (уравнения 9.1 – 9.4).

В изобарно-изотермическом процессе химический потенциал зависит от температуры, давления и состава, который определяется  $n-1$  концентрациями  $c_i$  в  $n$ -компонентной системе, причем  $\sum c_j = 1$ .

Для этого процесса:

$$\text{grad } \mu_i = \sum (\partial \mu_i / \partial c_i) \text{grad } c_i. \quad (9.1)$$

$$\text{Для неидеальных систем: } \Delta \mu = \Delta \mu_i^0 + kT \ln c_i \gamma_i, \quad (9.2)$$

где  $\Delta \mu_i^0$  – стандартный химический потенциал, независимый от концентрации,  $\gamma$  – коэффициент термодинамической активности,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура.

Сочетанием (9.1) и (9.2) получим уравнение (9.3)

$$(1/kT) \partial \mu_i / \partial c_i = (1/c_i) g_{ij} = 1/c_i (1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln c_i), \quad (9.3)$$

$g_{ij}$  – термодинамический множитель. Теперь выражение зависимости потока от всех движущих сил может быть записано:

$$j_i = - \sum D_{ij} \text{grad } c_j, \quad (9.4)$$

где  $D_{ij}$  – парциальные коэффициенты диффузии.

В случае многокомпонентной диффузии

$$j = \sum \alpha_i j_i,$$

$\alpha_i$  – вклад  $i$ -го потока в общий процесс взаимодействия.

Таким образом, при введении алюмоборосиликатного стекла в матрицу покрытия, вследствие снижения градиента концентрации анионов  $O^{2-}$ , может происходить ослабление потока движущихся частиц. В течение некоторого периода времени реакционная граница может не передвигаться, оставаться неподвижной, будет иметь место приповерхностная диффузия, и возможные химические реакции будут протекать на «границе раздела фаз»; система, в целом, может находиться в относительно неизменном «лабильном» состоянии. В результате возможно некоторое замедление отдельных взаимодействий, точнее, меньшее влияние вклада  $j_i$ -потока в общий поток взаимодействующих частиц.

Речь между тем должна идти о расплавах. Очевидно, что с целью снижения температуры размягчения стекла необходимо введение в исследуемую систему ПОС – алюмоборосиликатное стекло – силикаты некоторых дополнительных компонентов – поверхностно-активных оксидов. По целому ряду обстоятельств, раскрываемых ниже, остановились на  $V_2O_5$ .

Во-первых, известен удачный пример использования данного оксида в рецептурах ОС высокотемпературных герметиков [47].

Во-вторых, хорошо были известны и каталитические свойства  $V_2O_5$  в реакциях окисления различных веществ в интервале температур 300–500 °С [285]. Обычно в присутствии оксидов переходных металлов не избирательно ускоряются превращения всех промежуточных веществ при окислении, – соединения металлов переменной валентности принимают участие во всех элементарных стадиях цепного процесса окисления. Это обстоятельство представлялось важным для обеспечения равномерного течения реакций термоокислительной деструкции и структурирования ПОС в слое ОС покрытия при термостарении.

В-третьих, среди оксидов металлов, обычно используемых в рецептуре ОСК, только немногие из них обладают кислотными свойствами ( $SiO_2$ ,  $V_2O_5$  и  $ZrO_2$ ). Оксиды металлов с ярко-выраженными основными свойствами действуют на силоксановую связь в ПОС как щелочи, разрушая ее.

В-четвертых, среди индивидуальных оксидов лишь немногие могут образовывать неупорядоченные (нерегулярные) сетки – стёкла. Это  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $P_2O_5$  [286, 287], т. е.  $V_2O_5$  – оксид-сеткообразователь. Это свойство  $V_2O_5$  явилось едва ли не решающим при выборе его в качестве оксидного наполнителя.

В-пятых, хорошо известны и реакции разложения оксидов ванадия, возможные в интервале 20–1500 °С [288], а также другие превращения с его участием, в том числе переход  $V^{5+}$  в низшие валентности и диспропорционирование  $V^{4+}$ .

Была рассмотрена также возможность снижения температуры размягчения алюмоборосиликатного стекла (в интервале стеклования) при использовании оксидов-модификаторов, не участвующих в построении сетки стекла, разрывающих её. К наиболее типичным оксидам-модификаторам относят оксиды одновалентных, а также в большинстве случаев двухвалентных металлов; их связи с кремниевокислородными группировками являются преимущественно ион-

ными [286, 287], т. е. в качестве оксидов-модификаторов, как правило, выступают оксиды основного типа (I и II групп Периодической системы).

Выбирая оксид-модификатор, приходится сразу же отказываться от использования оксидов щелочных металлов, так как давно известно, что силоксановые связи в ПОС довольно легко расщепляются такими мощными нуклеофильными реагентами, как гидроксиды щелочных металлов (МОН), образуя соответствующие силанолаты и силанолы:



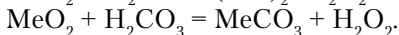
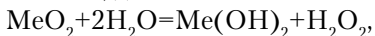
а при повышенных температурах в случае полиалкилсилоксанов реакция с щелочами может сопровождаться и отщеплением органических радикалов [214].

Оксиды амфотерного типа BeO, PbO, CuO, ZnO, проявляющие и основные, и кислотные свойства, т. е. малоактивные вещества (поскольку и те и другие свойства выражены в них слабо) также не могут быть использованы. Применение оксида свинца PbO посчитали неприемлемым также из-за возможного преждевременного застуднения ОСК при хранении, что может быть связано с участием оксида свинца в процессах сеткообразования.

Оксиды особо токсичных элементов Hg, Pb, Be, Cu, Cd, Ni также исключили из дальнейших экспериментов.

Рассматривая оксиды щелочноземельных металлов [289, 290], следует иметь ввиду, что в ряду оксидов от BeO, MgO, CaO, SrO, BaO растет растворимость оксидов в воде, их основные свойства и химическая активность, так: BeO – не растворим в воде, амфотерен, MgO – малорастворим в воде, а CaO, SrO, BaO – хорошо растворяются в воде с образованием гидроксидов Me(OH)<sub>2</sub>. В ряду Be(OH)<sub>2</sub> – Ba(OH)<sub>2</sub> растет ионный радиус Me<sup>2+</sup>, и, как следствие, увеличивается вероятность проявления щелочных свойств гидроксидов, их растворимость в воде. Be(OH)<sub>2</sub> – малорастворим в воде, вследствие своей амфотерности проявляет слабые кислотные и основные свойства, а Ba(OH)<sub>2</sub> – хорошо растворим в воде и по своей силе может сравниться с таким сильным основанием как NaOH. Оксиды щелочноземельных металлов относятся к тугоплавким, их температуры плавления понижаются в ряду BeO – BaO: так температуры плавления оксидов BeO и MgO ~ 2500 °С, SrO, BaO ~ 1920 °С. При введении оксидов

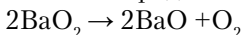
BeO – BaO в шихту для твердофазных реакций они относительно мало реакционноспособны, реакции с их участием требуют высоких температур [285]. Для щелочноземельных металлов (кроме бериллия) известны пероксиды, правда, все они (за исключением пероксида бария) подвергаются сильному гидролизу и легко разлагаются кислотами, даже очень слабыми:



Обзор химических свойств элементов II группы позволил в качестве оксида-модификатора выбрать BaO, при этом в рецептуру высокотемпературной ОСК включили пероксид бария BaO<sub>2</sub> (температура плавления которого 450 °С).

Рассмотрим возможные последствия введения пероксида бария BaO<sub>2</sub> в исследуемую систему.

При температуре выше 450–500 °С должны происходить реакции разложения пероксида бария с образованием оксида бария и выделением кислорода:



и диссоциация BaO на Ba<sup>2+</sup> и O<sup>2-</sup> или  $\text{BaO}_2 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{O}^{2-}$ .

Другими словами, по-видимому, BaO<sub>2</sub>, являясь донором O<sup>2-</sup>, может изменять соотношение полярных и неполярных группировок в поверхностных слоях силикатов и оказывать влияние на поверхностную кристаллизацию, остекловывание и другие процессы. Оксид BaO может вести себя как оксид-модификатор, приводящий к деструктуризации силикатной матрицы наполненной системы. Совершенно очевидно, что в присутствии BaO<sub>2</sub> возможно смещение температуры размягчения алюмоборосиликатного стекла (в интервале стеклования) в область более низких температур. Весьма вероятно и участие BaO<sub>2</sub>, сильного окислителя, в реакциях термоокислительной деструкции ПОС.

Бесщелочные алюмосиликатные стекла системы R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub> во многом схожи с кварцевыми стеклами, для них характерна примесная природа переноса [23, 283, 284], для которой определяющими являются два фактора – размер диффундирующего иона и его заряд. С увеличением ионного радиуса иона энтальпия активации диффузии возрастает. Для ионов бария Ba<sup>2+</sup>, имеющих размер 0.134 нм [220], энтальпия активации диффузии в алюмоборосиликатное стекло должна быть высокой. При температуре размягчения алюмоборосиликатного стекла анионная матрица стекла достаточно

жесткая и локальное ее расширение затруднено, поэтому скорость диффузии  $\text{Ba}^{2+}$  в матрицу стекла должна быть низкой, и, по-видимому, маловероятно встраивание ионов  $\text{Ba}^{2+}$  в структуру алюмоборосиликатного стекла. Более вероятной является реакция модифицирования стекла ионами бария с возможной поверхностной кристаллизацией с образованием силикатов бария.

Известно также, что бинарные ванадатные системы  $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_5$  способны переходить в стеклообразное состояние [47].

Кроме того, могут развиваться и многочисленные разнообразные реакции с участием  $\text{V}_2\text{O}_5$  и оксидов бария [290, 292 – 294].

Таким образом, качественный состав для высокотемпературной ОСК приобрел вид: «модифицированный органическим полиэфиром ПДМФС – малощелочное алюмоборосиликатное стекло –  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{BaO}_2$  – толуол». В качестве силикатного наполнителя для этой композиции выбрали смесь различающихся по способности к физической и химической адсорбции, поведению при нагревании слоистых силикатов – слюда-мусковит + хризотилковый асбест. Дополнительно в рецептуру ввели жаропрочный тугоплавкий радиационно- и химически стойкий компонент – частично стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония.

Если говорить о количественном составе исследуемой ОСК, то воспользовались почти «золотыми пропорциями» ПОС : силикат : оксид = 6:13:1 [47], известными для теплостойких ОСК, не содержащих стекловидных добавок.

Даже при беглом взгляде на получившуюся систему компонентов становится очевидным, что при нагревании в ней должны происходить многочисленные разнообразные последовательные и параллельные реакции.

### **9.3 Процессы, происходящие в высокотемпературных композициях при нагревании**

Гетерогенные реакции отличаются тем, что реагирующие соединения находятся в разных фазах. Обратим внимание на те закономерности межфазных реакций, которые относятся к взаимодействию твердых тел с газами, жидкостями и твердыми веществами, что особенно важно для выбора оптимальных условий формирования новых материалов.

Реакциям с участием твердых тел присущи две отличительные особенности. Во-первых, химические превращения происходят внутри ограниченной зоны твердого тела, характеризуемой локально



повышенной реакционной способностью. Эта зона называется реакционной границей раздела. Во-вторых, в том случае, когда в реакции участвуют несколько реагентов, твердые продукты могут образовывать слой, затрудняющий дальнейшее протекание реакции.

Поскольку продвижение реакционной границы раздела приводит к уменьшению исходного количества реагента и образованию продукта, развитие этого процесса является мерой скорости реакции. При интерпретации кинетики гетерофазных реакций между твердым телом и жидкостью или газом в основу должны быть положены следующие кинетические принципы [23, 295]:

- Скорость гетерогенной реакции пропорциональна суммарной эффективной площади границы раздела «реагент–продукт». Этот принцип справедлив только тогда, когда не наблюдается плавления реагента.

- В изотропном реагенте скорость продвижения границы раздела в изотермических условиях постоянна. Этот принцип справедлив в том случае, если конечный продукт не препятствует соприкосновению реагентов или удалению летучих продуктов.

- В том случае, когда одна или несколько фаз продукта образуют слой, препятствующий прямому контакту между реагентами, суммарная скорость реакции может контролироваться диффузией реагентов через этот слой. Кинетическое поведение суммарного процесса будет обусловлено как геометрическими факторами, так и эффектами торможения реакции слоем продукта.

- Скорость реакции твердого тела с газом или жидкостью может зависеть от концентрации последних.

- Для подавляющего количества твердофазных реакций температурная зависимость константы скорости реакции описывается уравнением Аррениуса.

С точки зрения механизма гетерогенных реакций следует рассматривать следующие процессы, которые лимитируют скорость процесса:

- химическая реакция происходит на продвигающейся границе раздела и следует за стадией зародышеобразования;

- химическая реакция происходит на неподвижной границе раздела и следует за диффузией компонентов к границе раздела;

- химическая реакция протекает очень быстро по мере диффузии реагентов к реакционной границе раздела.

При кинетическом анализе гетерофазных реакций обычно анализируется зависимость степени превращения количества одного или

нескольких веществ  $\alpha$  от времени  $t$ , т. е.  $[\alpha=f(kt)]$ , где:  $k$  – константа скорости реакции.

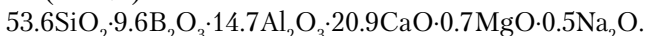
В многокомпонентных системах межфазные взаимодействия представляют собой совокупность параллельных и последовательных реакций, и не всегда удается выделить кинетически значимую реакцию или стадию реакции.

Рассмотрим роль химических реакций на межфазных границах в процессе формирования и старения температуроустойчивых ОСМ на примере ОСК для высокотемпературной тензометрии. Подробное исследование вклада химических реакций в процессы формирования и высокотемпературного старения ОСМ проведено на ОСК состава «модифицированный органическим полиэфиром ПДМФС – слюда-мусковит – хризотилловый асбест – малощелочное алюмоборосиликатное стекло (АБС) –  $V_2O_5/BaO_2 - ZrO_2$  – толуол» [60, 199].

Составы модельных композиций приведены в табл. 9.2

В работе использован промышленный КО лак, представляющий собой 65–67%-ный раствор модифицированного полиэфиром ПДМФС состава  $\{[C_6H_5SiO_{1.5}][CH_3SiO_{1.5}]0.42[(CH_3)_2SiO_{1.33}]_n$  в толуоле.

В качестве стекловидной добавки использовано стекло АБС состава (мас. %):



**Таблица 9.2 – Состав модельных композиций (МК) 9.1–9.10**

Компоненты	Условные обозначения композиций									
	9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	9.7	9.8	9.9	9.10
Полимер	a*	a	a	a	a	a	a	a	a	a
Слюда	b	b+d/2	b	b+d/2	b	–	–	–	–	b
Асбест	c	c+d/2	c	c+d/2	c	–	–	–	–	c
Стекло	d	–	d	–	d	d	d	d	d	d
$ZrO_2$	z	z	z+y	z+y	z	–	–	–	–	z+x/2
$BaO_2$	–	x	x	x	x	x	x/2	–	1.5 x	x/2
$V_2O_5$	–	y	–	–	y	y	y	y	y	y

\* Буквами a, b, c, d, z, x, y обозначены массовые количества компонентов

Процессы, происходящие в ОСК при нагревании, невозможно оценить одним кинетическим критерием. Сведения о характере процессов, протекающих в ОСК при нагревании, можно получить, анализируя термогравиметрические и дифференциально-термические кривые в сочетании с данными структурно-чувствительных методов. Так ход кривой ДТА модельной композиции (МК) 9.5 (рис. 9.2) резко отличается от известных для ОСК: на кривой ДТА наблюдается 2 сильных эффекта: экзоэффект с максимумом при  $580^{\circ}\text{C}$ , сопровождающийся значительной потерей массы ( $\Delta m = 13.7\%$ ), и эндоэффект при  $780^{\circ}\text{C}$  с незначительным изменением массы образца ( $\Delta m = 1.9\%$ ), по-видимому, свидетельствующий о фазовых переходах в системе в данном температурном интервале. В интервале  $880\text{--}970^{\circ}\text{C}$  также заметен ряд слабых эндоэффектов (табл. 9.3).

Для понимания процессов, происходящих в МК 9.5 при нагревании, рассмотрим данные ТА, ИК спектроскопии, РФА компонентов композиции (ПДМФС, силикатов), и их двухкомпонентных систем с отношением силиката к полимеру 13:6 (табл. 9.3).

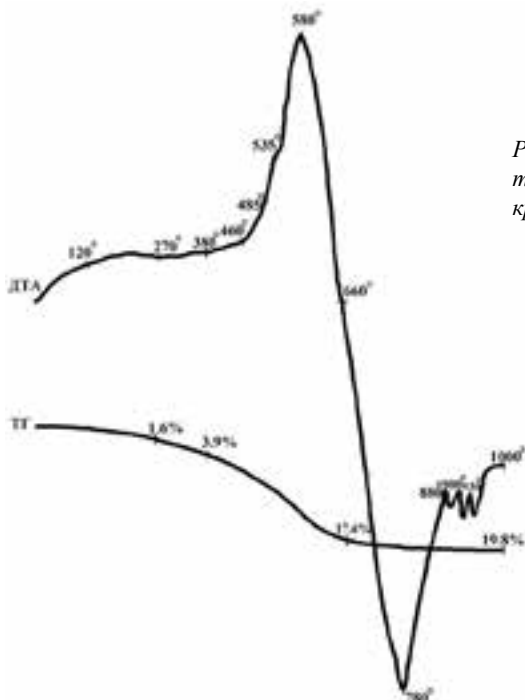


Рис. 9.2 Дифференциальная термограмма и термовесовая кривая для МК 9.5.

**Таблица 9.3 – Термический анализ композиции 5 и ее компонентов**

Образец	Температурные интервалы деструкции, (°C), и $\Delta m$ , (мас. %)	Суммарные потери массы, $\Delta m$ , (мас. %)	$T_{4\%}$ , (°C)
Композиция 5	120–270, экзо-, $\Delta m=1.6$ 270–380, (без теплоэффекта), $\Delta m=2.3$ 380–485 (пл)–535 (пл)–660 (экзо), $\Delta m=13.7$ 660–880 (эндо), $\Delta m=1.9$ 880–900, 900–930, 930–970 (эндо), $\Delta m=0.4$	19.8 (20–1000 °C)	390
ПДМФС	20–110–240 (экзо), $\Delta m=1.75$ 240–410 (пл) (экзо), $\Delta m=12.45$ 410–720 (экзо), $\Delta m=30.2$	46.1 (20–1060 °C)	325
Слюда мусковит	695–800 (пл)–820 (пл)–1010 (эндо), $\Delta m=2.95$ 1010–1075 (пл)–1180 (эндо), $\Delta m=0.1$	4.7 (20–1200 °C)	895
Асбест хризотилковый	575–780 (эндо), $\Delta m=8.0$ 780–850 (экзо), $\Delta m=1.0$	16.2 (20–1340 °C)	610
ПДМФС+слюда	20–140–430 (экзо), $\Delta m=1.4$ 430–500 (пл) (экзо), $\Delta m=1.6$ 500–620–690–750 (экзо), $\Delta m=8.1$ 1000–1100–1170(эндо), $\Delta m=0.2$ 1170–1250 (пл)–1330–1360 (пл)–1400 (экзо), $\Delta m=0.35$	13.9 (100–1440 °C)	535
ПДМФС+асбест	20–135–275 (экзо), $\Delta m=0.6$ 275–510 (пл), (экзо), $\Delta m=5.7$ 510–660, (экзо), $\Delta m=13.5$ 660–725, (экзо), $\Delta m=2.8$ 760–795, (экзо), $\Delta m=0.55$	24.2 (100–880 °C)	430

Обозначение: пл – плечо на термограмме.

**ПДМФС.** Окисление модифицированного органическим полиэфиром ПДМФС при нагреве на воздухе отражается проявлением на кривой ДТА слабого экзоэффекта с температурой максимума при 110 °C, соответствующего удалению остаточного растворителя, и сильного несимметричного экзоэффекта (с температурой максимума при 630 °C) с выраженным плечом при 410 °C, отвечающего экзотермическим реакциям выделения летучих продуктов разложения ПДМФС (рис. 9.3, табл. 9.3).

На кривой ТГ наблюдается постепенное уменьшение массы образца в интервале 20–400 °C и резкий излом в интервале 390–410 °C, максимальные потери массы имеют место в интервале 400–500 °C ( $\Delta m_{400-500\text{ °C}} \approx 27\%$ ).

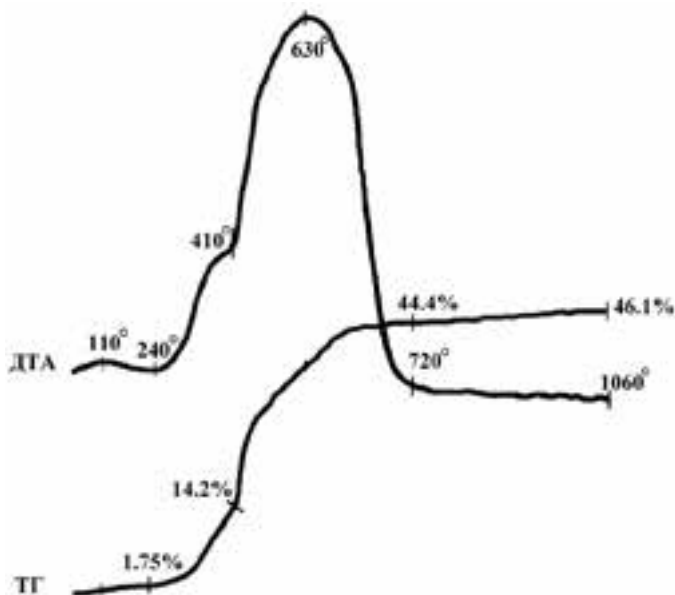


Рис. 9.3 Дифференциальная термограмма и термовесовая кривая для модифицированного полиэфиром ПДМФС.

Описанный выше характер выделения продуктов разложения обусловлен наличием в пленкообразователе органического пластификатора, а непосредственно в самом ПДМФС различного типа связей, которые можно расположить в следующий ряд по возрастанию значений их энергии:  $\text{Si}-\text{C}_{\text{алк}} < \text{Si}-\text{C}_{\text{аром}} < \text{C}-\text{H} < \text{Si}-\text{O}$ , а также особенностью поведения линейных фрагментов ПОС при нагревании: деструкция (особенно на первом низкотемпературном этапе) происходит при участии концевых гидроксильных групп с образованием летучих циклических силоксанов. При термоокислительной деструкции ПДМФС обычно выделяются следующие не содержащие кремния летучие продукты: метан, бензол, вода, муравьиная кислота, формальдегид, углекислый и угарные газы, а также трёх- и четырёхзвенные метилциclosилоксаны – гексаметилциклотрисилоксан  $D_3$  и октаметилциклотетрасилоксан  $D_4$  [47, 196]. Таким образом, термические эффекты в интервалах 240–410 и 410–720 °С можно связать с выгоранием органического полиэфира, выделением циклов  $D_3$  и  $D_4$ , окислением боковых групп ПДМФС, образованием продуктов окисления.

Важной особенностью термоокислительной деструкции ПДМФС является так называемое «силоксановое структурирование». Другая часть силанольных групп на линейных участках макроцепи способствует разрушению силоксановой связи, т. е. при нагревании в ПДМФС протекают реакции термоокислительной деструкции и сшивания.

Изменения состава ПДМФС при нагревании подтверждается данными ИК спектроскопии. Если в ИК спектрах образца ПДМФС, отвержденного при 300 °С, практически исчезают полосы поглощения с максимумами при 3640 и 3455 см<sup>-1</sup>, характерные для валентных колебаний связи SiO–H в силанольных группах, а также изначально малоинтенсивная полоса деформационных колебаний связи Si–O–H при 880 см<sup>-1</sup>, то у образцов, термообработанных при 500–650 °С, вновь появляется широкая размытая полоса поглощения в области 3700–3200 см<sup>-1</sup>, характерная для валентных колебаний связи SiO–H. При последующей термообработке при 700 °С полоса силанольных групп исчезает. На кривых ИК спектров образцов, термообработанных при 600–700 °С, в области 2800–3050 см<sup>-1</sup> не наблюдается полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям связей C–H в метильных (2960 см<sup>-1</sup>) и фенильных (3050 см<sup>-1</sup>) группах, связанных с кремнием [296, 297]. При этом удаление метильных и фенильных радикалов при термоокислительной деструкции органического обрамления ПОС происходит практически одновременно [298]. При более высоких температурах (720–1060 °С)  $\Delta m$  невелики и изменяются крайне медленно (табл. 9.3), нелетучим продуктом разложения остается кремнезем. По данным РФА, он рентгеноаморфен до температуры 900 °С. В интервале 900–1200 °С происходит перестройка структуры аморфного кремнезема [93]: при 1150–1200 °С формируется решетка высокотемпературного кристобалита, который при охлаждении переходит в низкотемпературный.

Высокая прочность силоксановой связи, а также «силоксановое структурирование» [9, 36], особенно интенсивно происходящее в верхних наружных слоях образца полимера, не поддающихся деструкции и одновременно замедляющих доступ кислорода внутрь образца, обуславливают высокую теплостойкость ПДМФС. Для дальнейшего рассмотрения важным является следующий вывод: при термоокислительной деструкции ПДМФС в интервале 500–650 °С происходит образование реакционноспособного аморфного кремнезема, обогащенного гидроксильными группами, которые могут вносить вклад и во взаимодействия типа  $H^+ + OH - \text{Si} \rightleftharpoons$  и в процесс образования кремнекислородной матрицы композиции.

*Модельная система* ПДМФС + 10 мас. %  $ZrO_2$ . В интервале температур 20–1000 °С  $ZrO_2$  инертен, о чем свидетельствует отсутствие эффектов по данным ДТА, ТГ и ДТГ. По отношению к ПДМФС в этом температурном интервале  $ZrO_2$ , по-видимому, выступает в качестве инертного наполнителя, кривые на дериватограмме для системы ПДМФС+ $ZrO_2$ , потери массы (с учетом введенного наполнителя) имеют тот же ход что и в случае с ПДМФС.

*Мусковит.* Нагревание слюды ( $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) до 600 °С практически не сказывается на кривых ДТА, ДТГ и ТГ (рис. 9.4). Повышение температуры приводит к двум эндотермическим эффектам,  $\Delta m$  при которых незначительны: первый из них связан с удалением конституционной воды, второй – с аморфизацией, разрушением кристаллической структуры слюды, началом образования новых фаз [299]. При термообработке мусковита при 1000 °С и выше образуются новые фазы:  $\gamma-Al_2O_3$ ; магнево-алюминиевая шпинель  $MgO \cdot Al_2O_3$  и санидин  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ . При температуре 1100 °С наблюдается переход  $\gamma-Al_2O_3$  в  $\alpha-Al_2O_3$ . По данным ИК спектроскопии, в мусковите интенсивность полосы поглощения связи О–Н (при 3500–3700  $cm^{-1}$ ) заметно уменьшается в интервале 650–750 °С, при дальнейшем повышении температуры до 800–900 °С в ИК спектрах полосы поглощения, соответствующие связям О–Н, отсутствуют.

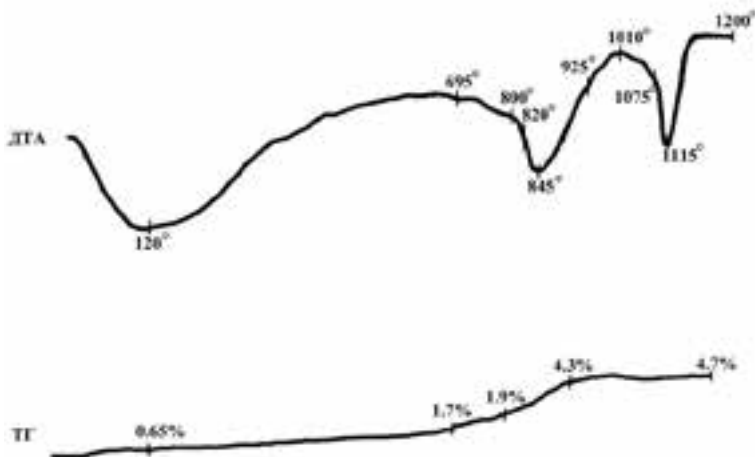


Рис. 9.4 Дифференциальная термограмма и термовесовая кривая для мусковита.

Хризотиловый асбест. При нагревании асбеста ( $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) наблюдается эндоэффект в интервале  $575\text{--}780^\circ\text{C}$ , связанный с удалением гидроксильных групп из его структуры, и экзоэффект с  $\text{max}$  при  $810^\circ\text{C}$  (рис. 9.5), обусловленный распадом кристаллической решетки хризотилового асбеста и началом образования новой кристаллической фазы – форстерита (рефлексy в области углов  $2\theta$ , равных  $22\text{--}23, 32, 35\text{--}37, 52, 61\text{--}63^\circ$ ). По данным РФА, аморфизация асбеста становится особенно выраженной при  $600\text{--}650^\circ\text{C}$ , фаза форстерита фиксируется в интервале температур  $700\text{--}1350^\circ\text{C}$ . При температуре выше  $1100^\circ\text{C}$  отмечено появление еще одной фазы – энстатита  $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$  с рефлексyми в области углов  $2\theta$ , равных  $27\text{--}28^\circ$ .

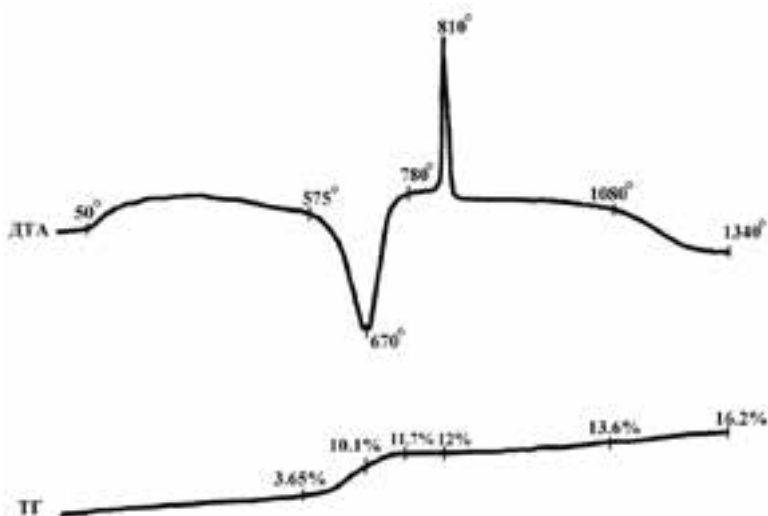


Рис. 9.5 Дифференциальная термограмма и термовесовая кривая для хризотил-асбеста.

По данным ИК спектроскопии, при  $550\text{--}600^\circ\text{C}$  в хризотиле происходит существенное уменьшение интенсивности полосы поглощения связи  $\text{O--H}$ , при повышении температуры полосы поглощения связи  $\text{O--H}$  отсутствуют.

Сравнение термических превращений в мусковите и хризотило-вом асбесте показывает, что для мусковита характерна более высокая стойкость к деструкции, потери структурной воды и перекристаллизация продуктов деструкции в мусковите более резко разделены по



времени и интервалу температур. Сравнение данных ТА, полученных для силикатов и для ПДМФС, показывает, что процессы завершения термоокислительной деструкции полимера и образования аморфного реакционноспособного кремнезема по температурному интервалу практически совпадает с началом дегидроксизации силикатов.

*Модельные системы ПДМФС – силикат.* По данным ТА наполнение ПДМФС силикатами приводит к усложнению процесса его термоокислительной деструкции, проявляющееся на кривых ДТА и ТГ, ДТГ в виде дополнительных плечей, ступенек, изломов (рис. 9.6 и 9.7). Кроме того, происходит повышение температуры начала деструкции, оцененной по температуре  $T_{4\%}$  (табл. 9.3), и смещение температурных интервалов деструкции в область более высоких температур. Сравнение данных ТА для асбест- и мусковитсодержащих образцов, показывает, что наполненные мусковитом образцы ПДМФС проявляют бóльшую термостойкость.

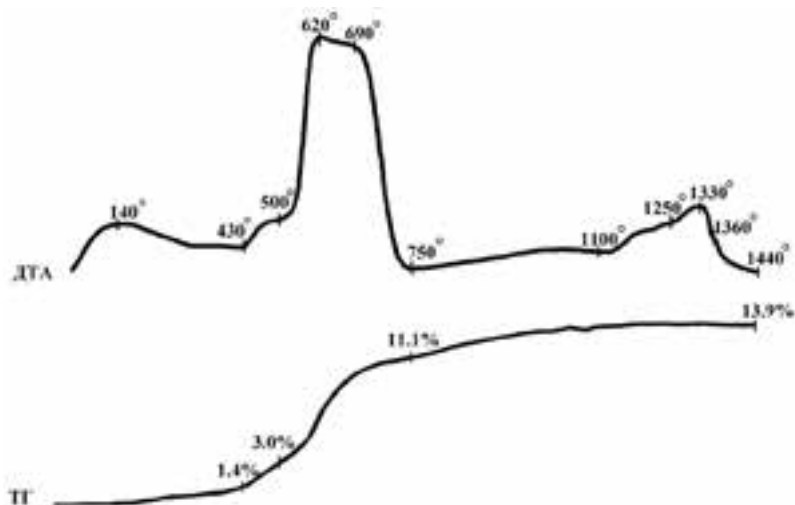


Рис. 9.6 Дифференциальная термограмма и термовесовая кривая для системы ПДМФС–мусковит.

Составляющие композицию компоненты оказывают взаимное влияние: на процесс термической деструкции силикатов влияет присутствие ПДМФС и, наоборот, на процессы в ПДМФС оказывает влияние силикатный наполнитель, межфазные взаимодействия в системе ПДМФС – силикат не только оказывают влияние на фор-

мирование реакционной границы раздела фаз, но и на глубинные изменения в каждой из фаз.

На кривой ДТА системы ПДМФС – мусковит не проявляется эндоэффект с максимумом при 845 °С, характерный для мусковита, отмечается едва заметный слабый эндоэффект при 1100 °С, связанный с обрушением кристаллической решетки мусковита. При этом в интервале температур 430–750 и 1170–1400 °С протекают многочисленные экзореакции. По данным ИК спектроскопии, в системе ПДМФС – мусковит к 600 °С происходит полное удаление органического обрамления ПДМФС, что согласуется с результатами химического анализа: содержание углерода в образце менее 1 мас. %, (ср. в исходном ПДМФС к 600 °С образуется продукт, на 94.6 мас. % состоящий из  $\text{SiO}_2$ ). В исследуемой системе, начиная с 600 °С, становится заметным процесс удаления гидроксильных групп, к 650 °С этот процесс практически заканчивается, а в мусковите этот процесс только начинается. Напомним, что для ПДМФС, точнее, для продукта его термоокислительной деструкции, характерно наличие гидроксильных групп в области 500–650 °С; нагревание выше 650 °С тоже приводит к исчезновению полос поглощения  $\text{SiO}-\text{H}$  связей. Таким образом, в присутствии мусковита процесс удаления гидроксильных групп начинается позже, чем у чистого ПДМФС, но завершается раньше и происходит в более узком интервале температур (при 600–650 °С). При этом, если сравнивать с деструкцией собственно мусковита, то процесс дегидроксилизации в системе ПДМФС – мусковит заканчивается при температуре, приблизительно на 150 °С более низкой.

При 900 °С рентгенограмма системы ПДМФС – мусковит практически совпадает с рентгенограммой для чистого мусковита, но уже при 1000 °С проявляются отличия в виде новых фаз:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (при 1100 °С и выше переходит в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , шпинель  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , количество которых увеличивается с повышением температуры.

На кривой ДТА системы ПДМФС–хризотилковый асбест не проявляется эндоэффект при 670 °С, характерный для данного силиката (рис. 9.7). Вместе с тем, можно отметить не менее 4 экзоэффектов, в том числе резкий экзоэффект с  $\text{max}$  при 780 °С, очень характерный по форме для хризотила, проявляющийся в данной системе при более низкой температуре, чем в исходном силикате.

По данным ИК спектроскопии в системе ПДМФС – асбест к 500 °С происходит полное удаление органического обрамления ПОС. Начиная с 500 °С, становится заметным процесс удаления гидроксиль-

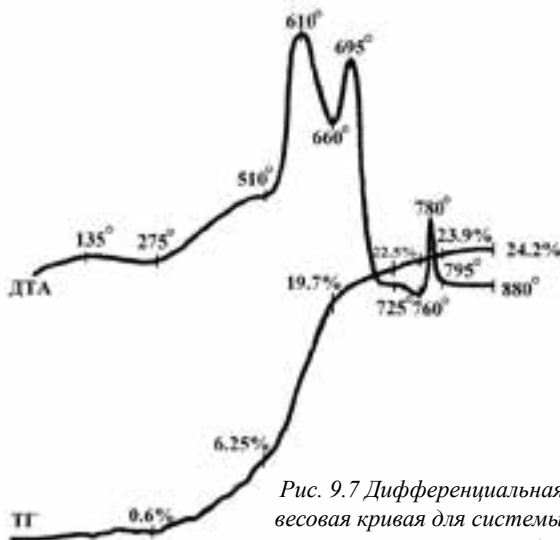


Рис. 9.7 Дифференциальная термограмма и термо-  
весовая кривая для системы ПДМФС–хризотиловый  
асбест.

ных групп, к 600 °С этот процесс практически заканчивается: в асбесте этот процесс имеет место в интервале 550–600 °С. Таким образом, в присутствии асбеста процесс удаления гидроксильных групп начинается и заканчивается раньше, чем в случае ненаполненного ПДМФС. Процесс дегидроксидизации в системе ПДМФС–асбест заканчивается при температуре, приблизительно на 180 °С ниже, чем в случае деструкции асбеста. Этим еще раз подчеркивается сопряженный характер изменений в ПДМФС и силикате.

По данным РФА, первое изменение в фазовом составе материала ПДМФС – асбест происходит при 700 °С, появляются рефлексy в области углов  $2\theta$ , равных 26–28, 29–30, 34–37°, свидетельствующие об образовании двух новых кристаллических фаз, форстерита и энстатита, однако, проявляются ярко далеко не все рефлексy, характерные для этих соединений, что может говорить о том, что в присутствии ПДМФС, точнее продуктов его деструкции, процесс образования этих фаз происходит медленнее. При прокаливании образца при 1150–1200 °С появляются рефлексy в области углов  $2\theta$ , равных 18, 32–34, 62–64°, свидетельствующие об образовании шпинели состава  $Mg(Fe,Cr)_2O_4$ .

Важно отметить, что и для хризотилового асбеста, и для мусковита удаление ОН-групп из структуры силикатов в композиционном материале является процессом более низкотемпературным, чем в чистых

минералах. Гидроксильные группы аморфного продукта деструкции ПОС ускоряют процесс дегидроксилизации силикатов, имеющих серьезные дефекты структуры после длительной механохимической обработки компонентов в шаровых мельницах при синтезе ОСК. Однако такое взаимодействие приводит к получению более теплостойкого полимерного композита, что говорит об активной роли силикатных наполнителей и образовании в наполненном силикатами ПДМФС температуроустойчивых метастабильных структур при нагревании. При этом термостабилизирующий эффект магнезиального силиката – хризотила – менее выражен, чем в случае мусковита.

*Модельная композиция ПДМФС + хризотиловый асбест + АБС.* В данной композиции возможны три вида сопряженных фазовых взаимодействий: ПДМФС – асбест, ПДМФС – стекло и асбест – стекло.

В табл. 9.4 представлены результаты определения содержания  $\text{SiO}_2$  и углерода в системах ПДМФС – силикат и ПДМФС – силикат – алюмоборосиликатное стекло в интервале 270–800 °С.

При нагревании состава ПДМФС – силикат в интервале 270–800 °С содержание  $\text{SiO}_2$  в композициях возрастает, максимальные изменения содержания углерода происходят в интервале 400–500 °С. Процессы дегидроксилизации силикатов начинаются при более высокой температуре, поэтому изменение содержания  $\text{SiO}_2$  в системах следует связать с выгоранием органического обрамления ПДМФС. При соотношении ПОС:силикат=6:13 в интервале 400–500 °С уменьшение содержания углерода происходит быстрее, чем прирост  $\text{SiO}_2$  (для асбеста почти в 3, талька – в 2, мусковита – 1.5 раза), что говорит о реакциях расщепления Si–O–Si-связей и выделении циклов  $D_3$  и  $D_4$ . В случае магнезиальных слоистых силикатов – хризотилового асбеста и талька происходит более заметное, по сравнению с мусковитом, выделение КО циклических продуктов. Стекло, введенное в определенном соотношении в систему, позволяет снизить выделение циклов: например, скорости уменьшения содержания углерода и прироста  $\text{SiO}_2$  в интервале температур 400–500 °С будут одинаковыми при соотношении асбест:стекло=3.25:9.75, мусковит:стекло=6.5:6.5.

Введение алюмоборосиликатных стекол в ПОС приводит к образованию более плотных теплостойких структур, что обычно объясняют взаимодействием борокислородных группировок с разорванными при деструкции силоксановыми цепями ПОС. Борокислородные группировки способствуют образованию более прочной по сравнению с силоксановой боросилоксановой связи.

**Таблица 9.4 – Влияние температуры термообработки модельных композиций на содержание в них SiO<sub>2</sub> и углерода**

МК	Наполнитель в композиции ПДМФС:наполнитель= =6:13	Изменение содержания SiO <sub>2</sub> (ΔSiO <sub>2</sub> ) и углерода (ΔC), мас. %, в интервале температур, °C											
		270-400		400-500		500-600		600-800		Суммарное изменение			
		ΔSiO <sub>2</sub>	ΔC	ΔSiO <sub>2</sub>	ΔC	ΔSiO <sub>2</sub>	ΔC	ΔSiO <sub>2</sub>	ΔC	ΣΔSiO <sub>2</sub>	ΣΔC		
9.11	Асбест хризотилвый*	-1.2	-1.2	+3.4	-9.5	+0.4	-0.6	+5.6	-0.3	+8.2	-11.6		
9.12	Тальк**	+0.8	-3.5	+4.8	-8.9	-2.5	-0.1	+1.2	0	+4.3	-12.5		
9.13	Мусковит**	-0.6	-3.3	+3.5	-5.1	-0.2	-2.4	+1.7	0	+4.4	-11.0		
9.14	Асбест:стекло=9.75:3.25	+1.6	-5.5	+5.1	-11.4	+1.2	0	+3.2	+0.1	+11.1	-16.8		
9.15	Асбест:стекло=6.5:6.5	+1.0	-4.1	+6.2	-9.8	+0.8	+0.1	+2.5	-0.2	+10.5	-14.0		
9.16	Асбест:стекло=3.25:9.75	0	-8.2	+8.5	-8.5	-0.6	-0.7	+3.3	0	+11.2	-17.4		
9.17	Мусковит:стекло=9.75:3.25	+1.3	-6.1	+5.4	-11.1	-0.2	+0.7	+2.1	-1.1	+8.6	-17.5		
9.18	Мусковит:стекло=6.5:6.5	+2.1	-4.7	+8.5	-8.7	-1.8	+0.3	+1.4	-0.3	+10.2	-13.4		
9.19	Мусковит:стекло=3.25:9.75	+2.1	-2.8	+5.9	-10.2	+0.2	-0.20	-2.9	-0.20	+5.3	-13.40		
9.20	Тальк:стекло=9.75:3.25	+0.8	-2.7	+5.5	-10.2	+2.3	-1.5	+2.4	-0.2	+11.0	-14.6		
9.21	Тальк:стекло=6.5:6.5	+0.8	-5.4	-0.7	-8.4	+7.5	-2.7	-0.2	-0.1	+7.4	-16.6		
9.22	Тальк:стекло=3.25:9.75	+2.3	-0.7	+3.3	-9.8	+4.8	-2.5	-1.3	0	+9.1	-13.0		

\* перед механической обработкой с компонентами ОСК прокален при 350 °C для удаления адсорбированной влаги;

\*\* перед механической обработкой с компонентами ОСК прокален при 200 °C.

Вместе с тем, наблюдавшееся снижение газопроницаемости ОСМ при введении АБС может быть обусловлено непосредственно повышением стабильности ПОС при замене SiOH концевых групп, а именно со способностью группировок  $[\text{BO}_{3/2}]$  вступать во взаимодействие с силанольными группами ПДМФС с образованием соответствующих органосилиловых эфиров борной кислоты. При этом в ПОС снижается содержание SiOH групп, играющих определенную роль в реакциях термодеструкции силоксановых связей на линейных участках цепи ПДМФС, и, соответственно, ответственных за выделение трех- и четырехзвенных силоксановых циклов, что приводит к возрастанию термостойкости ПОС, снижению пористости ОСМ.

Кроме того, группировки  $[\text{BO}_{3/2}]$ , вызывая раскрытие циклосилоксанов (а также внутренних циклов, циклолинейных фрагментов ПДМФС), могут одновременно в виде гетерофрагментов входить в состав образующихся полимерных борсилоксанов, которые, являясь низкомолекулярными координационными полимерами с сильно развитым межмолекулярным взаимодействием, могут придавать отдельным участкам цепей ПОС более упорядоченную надмолекулярную структуру, и таким образом сообщать ПОС (наряду с повышенной термостойкостью) повышенную адгезию и вакуумную плотность.

Алюмоборосиликатная стеклофаза оказывает влияние и на процесс термодеструкции хризотилового асбеста. В присутствии стекла данного состава, вследствие уменьшения количества подвижных носителей  $\text{O}^{2-}$  в кремниевокислородной матрице покрытия, изменения скорости их диффузии к реакционной границе, должно происходить замедление, торможение процесса преобразования асбеста в форстерит и кремнезем. По данным [198], введение в ОСК данного стекла отражается на рентгенограммах образцов, термообработанных при 800–1000 °С: вместо 12–14 рефлексов, отвечающих форстериту, ярко проявляются только 6–7.

Переходя к межфазным взаимодействиям ПДМФС – асбест в присутствии стекла, нельзя не остановиться на вопросе взаимовлияния отдельных реакций на поведение системы в целом. Основные направления взаимодействий в системе ПДМФС – асбест можно свести к следующим: 1) кремнезем, образующийся в результате термоокислительной деструкции ПОС, активирует структурные преобразования в кристаллической решетке асбеста; 2) высокое содержание поверхностных гидроксильных групп в асбесте, развитая поверхность и высокая концентрация адсорбированного на асбесте ПДМФС наряду с высоким содержанием оксида магния в хризоти-

ловом асбесте (38–43 мас. %), способного в интервале 500–1000 °С выступать в роли свободного щелочного агента [300], обуславливают каталитическое отщепление фрагментов с силоксановыми связями в ПОС, повышенное (по сравнению с мусковитом) выделение низкомолекулярных силоксанов. В присутствии стекла процессы термоокислительной деструкции ПДМФС и термического разложения хризотилового асбеста идут медленнее, поэтому изменения в системе ПДМФС – хризотил-овый асбест будут менее выраженными, т. е. система в целом будет проявлять бóльшую термостойкость.

Высокая теплостойкость МК 9.1 и 9.5 (не менее 3 ч при 800 и 900 °С; 10 и 40 мин при 1200 °С, соответственно), содержащих стекловидные добавки, по-видимому, может быть объяснена описанным выше образом.

Характер взаимодействий в рассмотренных бинарных, тройных системах, безусловно, не может не найти свое отражение в более многокомпонентной композиции, однако взаимное влияние этих взаимодействий проследить достаточно сложно.

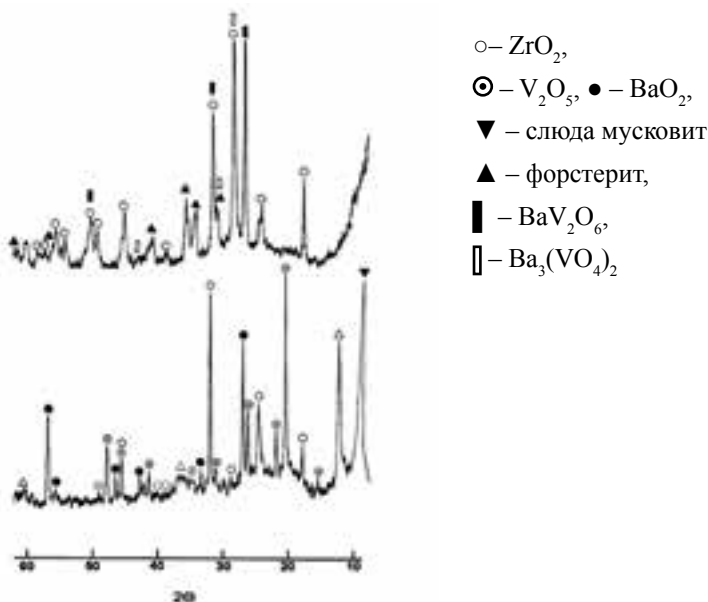


Рис. 9.8 Рентгенограммы покрытий, сформированных из МК 9.5 и термообработанных при 180 и 980 °С

Сравнение рентгенограмм образцов МК 9.5, термообработанных при 180 °С в течение 3 ч, и дополнительно при 980 °С в течение 3 ч, показывает (рис. 9.8), что соотношение интенсивностей рефлексов стекла АБС для первого и второго образцов составляет 1.14:1.0, т. е. при высокотемпературной обработке содержание стекла в системе уменьшается.

Кроме того, термостарение покрытий проявляется в перестройке кристаллических решеток асбеста и слюды, появляются рефлексы форстерита. Линии, отвечающие дифракции  $V_2O_5$ ,  $BaO_2$  исчезают, на рентгенограмме образца, термообработанного при 980 °С, появляются рефлексы  $BaV_2O_6$  (JCPDC 23-838) и  $Ba_3(VO_4)_2$  (JCPDC 25-1192). Относительная интенсивность линий, отвечающих дифракции  $ZrO_2$ , наоборот, возрастает, т. е. в данной системе в изученном температурном интервале, по-видимому, этот наполнитель инертен.

При термостарении покрытий наблюдаются изменения цвета и морфологии поверхности, уменьшается толщина покрытий, поверхность становится шероховатой, адгезия к жаропрочной подложке сохраняется.

При исследовании методом РФА порошков покрытий из МК 9.5, термообработанных при разных температурах (рис. 9.9), также отмечена перестройка кристаллических решеток асбеста и слюды, в образце, термообработанном при температуре 600 °С: исчезновение линий пероксида бария, уменьшение интенсивности линий  $V_2O_5$  и появление линий метаванадата бария. В образце, термообработанном при 800 °С, четко видны рефлексы мета- и ортованадатов бария. Если исходное АБС рентгеноаморфно и для него характерна широкая размытая полоса в интервале  $2\theta$  10–60°, то в процессе термостарения при температуре 800 °С появляются и кристаллизуются при охлаждении стекла нового состава:  $BaMg_3Al_2Si_2O_{10}(OH)_2$  (ICDD 290180) и калий-магний-бор-силикат гидроксид  $KMg_3BSi_3O_{10}(OH)_2$  (ICDD 240868), к числу новых фаз могут быть отнесен также алюмосиликат калия  $K_4Al_2Si_2O_9$  (ICDD 180491).

Рассмотрение каждой стадии совокупных химических реакций в ОСК при нагревании позволяет сделать главный вывод о том, что основным направлением химизма является необходимость или желательность дополнительного сеткообразования в системе.



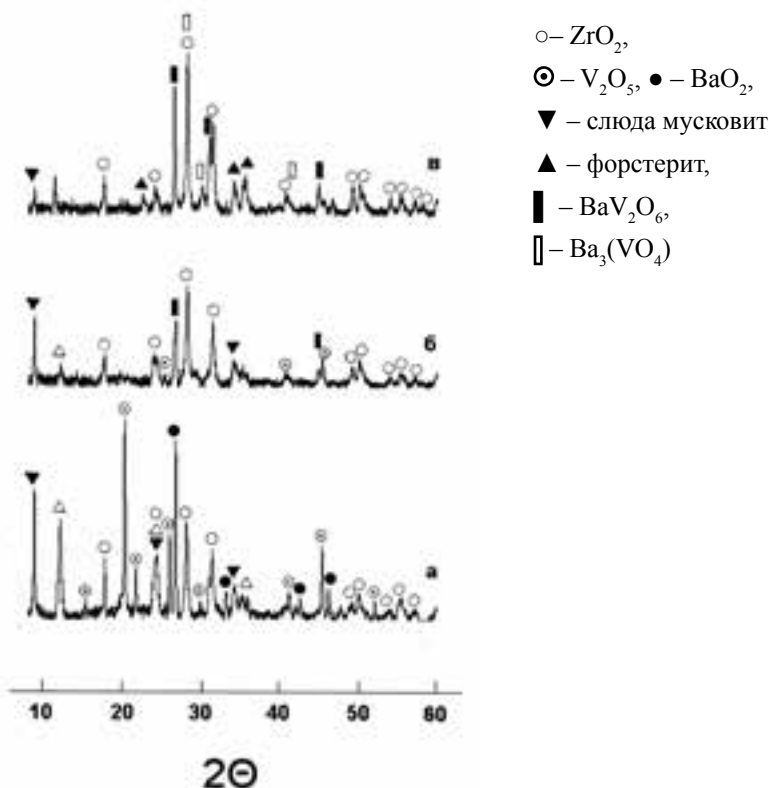


Рис. 9.9 Влияние режимов температурной обработки на состав  
МК 9.5: 250 °С, 3 ч (а);  
250 °С, 3 ч + 600 °С, 2 ч (б);  
250 °С, 3 ч + 600 °С, 2 ч + 800 °С, 1 ч (в)

Для того, чтобы понять кинетические особенности реакционной диффузии в ОСК, необходимо обратиться к химической природе силикатных систем. В [301] дается обобщение роли различных оксидов в структурообразовании силикатных систем. Основу таких систем составляет кремнекислородная матрица, представляющая собой трехмерную сетку, состоящую из Si–O-связей. Термин «сеткообразователь» используется академиком М.М. Шульцем для обозначения оксидов, способных соответствующими элементкислородными группировками встраиваться в силикатную матрицу. Например,

кремнезем, оксиды бора, германия или другие оксиды способны сами образовывать основной мотив структуры в виде увязанных в каркас кремнекислородных тетраэдров в силикатных системах, борокислородных треугольников и т. п. Оксиды алюминия, титана, галлия и др. встраиваются в силикатную сетку в виде соответствующего полиэдра. В отличие от оксидов-сеткообразователей, оксиды-модификаторы не участвуют в построении силикатной сетки, они ее разрывают. Чаще всего к оксидам – модификаторам относятся элементы I и II групп ПС. Представленные в [301] основные структурные элементы силикатной матрицы могут быть записаны как:

$[\text{SiO}_{4/2}]^{4-}$  – кремнекислородные тетраэдры с мостиковыми кислородами;  $[\text{SiO}_{3/2}]^{+}$  – тетраэдры с кислородной вакансией;

$[\text{SiO}_{3/2}]\text{O}^{-}$  – кремнекислородные тетраэдры с немостиковыми кислородными атомами;

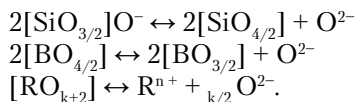
$[\text{SiO}_{3/2}]\text{O}^{-}\text{M}^{+}$  – ион  $\text{M}^{+}$  в функции модификатора;

$\{[\text{SiO}_{3/2}]\text{O}^{-}\}_2\text{R}^{+2}$  – ион  $\text{R}^{+2}$  в роли модификатора;

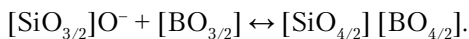
$[\text{RO}_{4/2}]$  – элементкислородная группировка в функции сеткообразователя;

$\text{O}^{2-}$  – диссоциированный ион кислород.

В соответствии с кислотно-основной концепцией силикатных систем движущей силой тех или иных процессов следует считать градиент концентрации ионов кислорода. В [300, 301] кислотно-основная силикатных систем связана с рассмотрением равновесий:



Смещение приведенных выше равновесий может проходить благодаря возникновению потоков ионов кислорода. В температурном интервале 300–800 °С величина коэффициента диффузии кислорода лежит в пределах от  $10^{-16}$ – $10^{-18}$  см<sup>2</sup>/с и с повышением температуры возрастает до величин  $10^{-11}$ – $10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с. Кроме того, в химических реакциях могут принимать участие и ионные ассоциаты:



В этом случае ион кислорода переходит от полярной силикатной группировки к борокислородным треугольникам, переводя послед-

ние в четверную координацию и увеличивая сшиваемость силикатной матрицы.

Проведенные нами исследования показывают, что введение алюмоборосиликатного бесщелочного стекла,  $V_2O_5$  и  $BaO_2$  в систему ПДМФС – слюда-мусковит – хризотил-асбест –  $ZrO_2$  позволяет повысить теплостойкость и физико-механические свойства покрытия, и происходит это за счет изменения кинетики взаимодействий на межфазных границах в системе при нагревании.

При относительно низких температурах происходят кислотно-основные взаимодействия с участием  $V_2O_5$  и некоторой части силанольных групп КО полимеров.

Алюмоборосиликатное малощелочное стекло замедляет процессы деструкции пленкообразователя за счет экранирования силанольных связей при образовании координационных связей, при этом в системе увеличиваются межмолекулярные взаимодействия, уменьшается подвижность отдельных участков, упорядочивается структура. Вследствие этого уменьшается выделение низкомолекулярных циклов, сокращается объем деструкции в системе ПОС – силикат. Кроме того, введение алюмоборосиликатного стекла в систему ПОС – силикат – оксид приводит к изменению кинетики межфазных взаимодействий за счет уменьшения количества подвижных носителей  $O^{2-}$  в кремниевокислородной матрице покрытия, изменения скорости диффузии к реакционной границе. Замедление процесса преобразования хризотилового асбеста в форстерит и кремнезем, по-видимому, обусловлено связыванием выделяющегося оксида магния в новые алюмо- и боросиликатные фазы. Важная роль в активизации этих процессов, по-видимому, принадлежит  $BaO_2$  и  $V_2O_5$ , образующим при температурах выше  $600^\circ C$  поверхностные химические соединения – мета- и ортованадаты бария, при температуре  $800^\circ C$  и выше новых ванадий- и барийсодержащих стеклофаз. В присутствии  $BaO_2$  процессы структурной перестройки всех компонентов покрытий идут более интенсивно.

Таким образом, высокотемпературные ОС покрытия применяются при температурах значительно более высоких, чем температура их формирования или температура начала деструкции их пленкообразователя. Это возможно благодаря протеканию в многокомпонентной системе различного рода твердофазных реакций при нагревании, особенность которых (в силу высокой степени наполнения и способа изготовления ОСК) состоит в том, что идут они на поверхности наполнителей.

Основные направления межфазных взаимодействий при нагревании следующие: деструкция и структурирование ПОС, дегидроксидизация слоистых силикатов, образование аморфного реакционноспособного кремнезема, возникновение цепи метастабильных, а потому активных состояний, и формирование новых высокотемпературных устойчивых кристаллических фаз. Последние интересуют нас главным образом для установления общего направления процесса старения ОСМ при нагревании. В процессе термостарения происходит уменьшение содержания аморфной фазы, выполняющей роль связки, пленкообразователя в покрытии, и поэтому разработка все более и более теплостойких материалов может быть сведена к задаче изменения кинетики межфазных взаимодействий.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Материаловедение ОСК, безусловно, относится к одному из уникальных явлений отечественного научного творчества. С самого начала это новое научное направление было, прежде всего, практико-ориентированным, прикладным, и междисциплинарным по теоретическому наполнению. Поисковые научные исследования Института химии силикатов АН СССР были настолько результативны, что разработки в достаточно короткий промежуток времени стали широко востребованы предприятиями и организациями страны. В 1958 г. решением директивных органов серийное освоение ОСК было поручено заводу имени Морозова. В 1959–1960 гг. было организовано промышленное производство новых диэлектрических функциональных материалов, сочетающих преимущества полимерных веществ с теплостойкостью силикатных систем. В 1982 г. коллектив разработчиков был удостоен Государственной премии СССР. Достижения в этой области нашли многократное отражение в ежегодных отчетах АН СССР и РАН, медалях ВДНХ и других выставок.

В СССР в условиях планового централизованного руководства экономикой, правительственных заданий и стабильного государственного финансирования, с одной стороны, тотального дефицита и практически полного отсутствия конкуренции, с другой, распределение КО полимерных продуктов и ОСК было строго фондируемым, преимущественно для ведущих областей техники и оборонной промышленности. Спрос на ОСМ – для того времени нового продукта с необыкновенно ценным комплексом эксплуатационных свойств – все время возрастал, невзирая на достаточно высокие ценовые показатели. Затраты на решение экологических проблем производства ОСК и КО сырья для их производства, вопросы охраны труда в эпоху СССР также никого не останавливали. Различные отрасли экономики наперебой ходатайствовали об увеличении производственных мощностей завода и расширении ассортимента ОСК, и планировалось, что так и будет.

Перестройка, развал СССР и оборонно-промышленного комплекса страны, переход к рыночной экономике, акционирование, банкротство ряда предприятий привели к резкому сокращению объемов выпуска ОСК. В 2003 году цех № 3 завода имени Морозова, производивший ОСК, был выделен в ЗАО «Морозовский химический завод». Период строгой (за редким исключением – военной) приемки ОС продукции завершился. В начале 2000-х гг. были сняты

и последние ограничения, связанные с грифом секретности. Институт оказался практически бессильным против лавины фальсифицированной ОС продукции, главным образом – ОСК строительного назначения, и потерял лидирующее положение по многим позициям в этой области. ОСК специального назначения у десятков новых фирм (особенно в условиях конкуренции с известными импортными производителями Jotun, Hempel, Tikkurila и др.) не пользовались таким интересом из-за высокой себестоимости сырья, необходимости обеспечения сложного комплекса свойств, малого объема продукции. Частные производители перестали производить наукоемкие марки ОСК. Тем не менее, спрос на них сохранялся, и возникла необходимость в организации выпуска небольших опытных партий высоконагревостойких ОС покрытий, герметиков и клеев.

Для разработки специальной техники, приборов и устройств в рамках деятельности одного из первых в РАН АНО Инновационно-технологического центра «Новые материалы и химические технологии»<sup>4</sup> в период 2001 – 2010 гг. были выпущены малыми партиями ОСК по запросу ряда отечественных предприятий: ОАО НТЦ «Завод «Ленинец», ФГУП «ПО «Северное машиностроительное предприятие», ФГУП УНПП «Молния», ФГУП ММПП «Салют», ЗАО «ИЗОТЕРМ», ФГУП ОКБ «Гидропресс», ОАО «Ратеп», ГУП «Альфа», Российский федеральный ядерный центр. Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, ФГУП «НПО им. С.А. Лавочкина», НТЦ им. Люльки, ОАО Центр Судоремонта «Звездочка», ФГУП «ФНПЦ НИИИС им. Ю.Е. Седакова.

Вместе с тем, оживившийся интерес на разработки новых ОСМ в условиях недостаточного финансирования, надвигавшегося кадрового голода и серьезного сужения сырьевой базы заставил вести активную деятельность по обобщению, систематизации имевшихся знаний и выявлению неизвестных закономерностей, а также тщательно планировать эксперимент, разумно сокращать временные трудозатраты и заниматься поиском резервов снижения себестоимости ОСК. В результате была разработана Система знаний «Химия и технология ОСК». Немало этому способствовали научно-практи-

<sup>4</sup> АНО Инновационно-технологический центр «Новые материалы и химические технологии» создан при Институте решением Коллегии Министерства промышленности, науки и технологий РФ и зарегистрирован Комитетом экономической политики Администрации СПб. в 2001 г.

ческие семинары по тематике ОСК, организованные в Институте в 2002 и 2005 гг., в 2003 г. – в рамках выставки «ЭкспоХимия – 2003», в 2004 г. – в НОУ ДПО Межрегиональном центре экономики и техники, в 2006 г. – в Петербургском строительном центре. Встречи с технологами и потребителями ОСК, разработчиками полимерматричных адгезивов на мероприятиях общества «Знание», ЦНТИ «Прогресс», АНО НТФ «Технокон» (Авангард), НОУ ДПО Межрегиональный центр экономики и техники, на выставках «Российский промышленник», «ЭкспоХимия», «Интерлакокраска», «Высокие технологии. Инновации. Инвестиции» оказались чрезвычайно полезными в процессе создания Системы знаний, а также содействовали популяризации достижений и разработок в этой области.

Систематические исследования выполнялись в соответствии с планами инициативных научных исследований, проектов ФЦНТП России, программ Президиума РАН и ОХНМ. В частности в 2011–2012 гг. в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» была выполнена НИР по теме: «Разработка новых органосиликатных покрытий с особыми адсорбционно- и электрофизическими свойствами для работы энергетического оборудования в экстремальных условиях». Ощутимое влияние на ход и результаты исследований оказывали НИР и НИОКР, выполненные в рамках хозяйственных договоров с заинтересованными организациями.

Принимались меры и по восстановлению кадрового потенциала. В рамках созданного в 2003 г. при Институте НОЦ «Физико-химические основы материаловедения ОСК» в период 2003 – 2010 гг. было выполнено и защищено 22 квалификационные работы студентами СПбТИ(ТУ), СПбГТУРП, СПбПУ, СПбИТМО, СОГУ им. К. Хетагурова, около 50 студентов прошли практику и выполнили курсовые работы.

В период 2011–2016 гг. в СПбТИ(ТУ) на кафедре стекла и общей технологии силикатов (впоследствии – на кафедре химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов) были разработаны РПД и проведены курсы лекций и др. видов занятий по дисциплинам «Нanomатериалы и нанокomпозиты на основе силикатных систем»; «Органосиликатные покрытия, клеи, герметики», «Температууроустойчивые покрытия», подготовлено более десятка технологов в области ОСК. В 2014 г. издано учебное пособие

«Лабораторный практикум Органосиликатные покрытия, клеи, герметики».

Авторы предлагаемой читателям книги надеются, что данное издание станет руководящим пособием для решения задач разработки технологий новых ОСМ и их применения в инновационной продукции в условиях необходимости импортозамещения.



## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Органосиликатные композиции. Каталог-справочник. *Харитонов Н.П., Кротилов В.А., Островский В.В.* Л.: Наука, 1980. 91 с.
2. *Харитонов Н.П., Кротилов В.А., Худобин Ю.И.* Органосиликатные материалы, их свойства и технология применения. Л.: Наука, 1979. 202 с.
3. *Долгов Б.Н.* Катализ в органической химии. Л.: Госхимиздат, 1959. 810 с.
4. Долгов Б.Н. Химия кремнеорганических соединений. Л.: ОНТИ Госхимиздат, ЛО, 1933. 206 с.
5. *Харитонов Н.П., Долгов Б.Н.* Термовлагоэлектроизоляционные материалы на кремнеорганической основе // Химия и практическое применение кремнеорганических соединений. Л.: ЦБТИ Ленсовнархоза, 1958. С. 8–13.
6. *Белинская Г.В., Долгов Б.Н., Харитонов Н.П.* Проволочные тропические сопротивления типа ПТ, имеющие защитное покрытие на основе кремнеорганических соединений // Там же. С. 13–18.
7. *Мандельштам А.Э., Долгов Б.Н., Харитонов Н.П. и др.* Трубчатый электронагревательный элемент с кремнеорганической термовлагоэлектростойкой изоляцией водонепроницаемого исполнения // Там же. С. 18–23.
8. *Долгов Б.Н., Харитонов Н.П., Белинская Г.В., Аветиков В.Г.* Проволочные сопротивления ПТ, пригодные для работы в тропических условиях // Вестник электропромышленности. 1958. № 12. С. 61–65.
9. *Андрианов К.А.* Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 328 с.
10. *Андрианов К.А., Хананашвили Л.М.* Технология элементарных органических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1973. 400 с.
11. *Бреслер С.Е., Ерусалимский Б.Л.* Физика и химия макромолекул. М.-Л.: Наука, ЛО, 1965. 509 с.
12. *Тенфорд Р.* Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965. 772 с.
13. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия, 1967. 231 с.
14. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров. М.: Госхимиздат, 1963. 528 с.
15. *Жабров В.А.* Некоторые вопросы теории межфазных взаимодействий при формировании температуростойчивых покрытий // Температуростойчивые функциональные покрытия. Труды XVIII Совещания. Ч. I. Тула: Изд-во Тул. Гос. пед. ун-та им. Л.Н. Толстого, 2001. С. 5–11.
16. *Чалых А.Е., Щербина А.А.* Переходные зоны в адгезионных соединениях // Клеи. Герметики. Технологии. 2005. № 8. С. 6–13.
17. *Вакула В.Л., Притыкин Л.М.* Физическая химия адгезии полимеров. М.: Химия, 1984. 224 с.

18. *Повстугар В.И., Кодолов В.И., Михайлова С.С.* Структура и свойства поверхности полимерных материалов. М.: Химия, 1988. 192 с.
19. *Арсланов В.В.* Физикохимия процессов формирования и разрушения переходных композиционных зон адгезионных соединений полимер – металл: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04. М.: ИФХ РАН, 1989. 425 с.
20. *Рубцов А.Е.* Переходные зоны в полимерных системах. Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. М.: ИФХ РАН, 1992. 228 с.
21. *Дельмон Б.* Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 554 с.
22. *Браун М., Делимор Д., Галвей А.* Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983. 359 с.
23. *Жабров В.А.* Кинетические принципы формирования покрытий. Кинетика гетерофазных реакций при формировании и эксплуатации покрытий // Температуроустойчивые функциональные покрытия. Труды XVII Совещания. Ч. I. СПб.: ИХС РАН, 1997. С. 5 – 11.
24. *Тихомиров Б.П.* Полимерные покрытия в атомной технике. М.: Атомиздат, 1965. 276 с.
25. *Князев В.К.* Радиационная стойкость лакокрасочных покрытий. М.: Атомиздат, 1971. 181 с.
26. *Коршак В.В.* Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970. 390 с.
27. *Карякина М.И.* Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытий. М.: Химия, 1980. 216 с.
28. *Липатов Ю.С.* Физикохимия наполненных полимеров. Киев: Наукова думка, 1967. 233 с.
29. *Липатов Ю.С., Сергеева Л.М.* Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972. 195 с.
30. *Липатов Ю.С.* Физическая химия наполненных полимеров. Киев: Наукова думка, 1977. 304 с.
31. *Липатов Ю.С.* Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980. 259 с.
32. *Берлин А.А., Басин В.Е.* Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1969. 320 с.
33. *Зимон А.Д.* Адгезия пленок и покрытий. М.: Химия, 1977. 352 с.
34. *Сумм В.Д., Горюнов Ю.В.* Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 231 с.
35. *Пугачевич П.П., Бегляров Э.М., Лавыгин И.А.* Поверхностные явления в полимерах. М.: Химия, 1982. 200 с.
36. *Грасси Н., Скотт Дж.* Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988. 246 с.

37. Харитонов Н.П. Органосиликатные покрытия для различных отраслей народного хозяйства // Неорганические и органосиликатные покрытия. Труды VI Всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. Ленинград, 20–23 марта 1973 г. Л.: Наука, 1975. С. 339–345.

38. Харитонов Н.П., Кротилов В.А. К вопросу о классификации органосиликатных материалов // Защитные покрытия. Труды VIII Всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. Тула, 31 мая – 2 июня 1977 г. Л.: Наука, 1979. С. 19–23.

39. Chemistry Citation Index: A Database with abstracts, 1992 Jan. – Oct. / Institute for Scientific Information. Philadelphia (PA) – Cop. 1992.

40. Самсонов Г.В., Прядко И.Ф., Прядко Л.Ф. Конфигурационная модель вещества. Киев: Наукова Думка, 1971. 230 с.

41. Харитонов Н.П. Органосиликатные материалы и их применение // Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. Труды совещания. Ленинград, 14–16 декабря 1966 г. Л.: Химия, 1968. С. 198–212.

42. Харитонов Н.П. Состояние и перспективы работ в области органосиликатных материалов // Кремнийорганические материалы. Труды II совещания по химии и практическому применению кремнийорганических соединений. Ленинград, 9–12 декабря 1969 г. Л.: Химия, 1971. С. 190–196.

43. Кротилов В.А., Харитонов Н.П. Изучение процессов, происходящих при механохимическом воздействии на полиорганосилоксан – силикатные суспензии // Неорганические и органосиликатные покрытия. Труды 6-го Всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. Ленинград, 20–23 марта 1973. Л.: Наука, 1975. С. 374–383.

44. Шенурев Э.И., Харитонов Н.П., Буслаев Г.С. Повышение устойчивости суспензий органосиликатных материалов // Жаростойкие и теплостойкие покрытия. Труды 4-го Всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. Ленинград, 27–31 мая 1968. Л.: Наука, 1969. С. 421–423.

45. Харитонов Н.П. Физико-химические основы получения органосиликатных покрытий // Жаростойкие покрытия для защиты конструкционных материалов. Труды 7-го Всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. Калинин, 20–23 мая 1975. Л.: Наука, 1977. С. 10–16.

46. Веселов П.А., Харитонов Н.П., Аппен А.А., Кузинец А.С. Изучение влияния стекол на свойства органосиликатных материалов // Защитные высокотемпературные покрытия. Л.: Наука, 1972. С. 269–277.

47. Харитонов Н.П., Веселов П.А., Кузинец А.С. Вакуумноплотные композиционные материалы на основе полиорганосилоксанов. Л.: Наука, 1976. 194 с.

48. Веселов П.А., Харитонов Н.П., Колганова Е.В., Деген М.Г. Фазовые превращения в органосиликатных покрытиях системы полиорганосилоксан – хризолит

тиловый асбест – стекло // Жаростойкие покрытия для защиты конструкционных материалов. Труды 7-го Всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. Калинин, 20 – 23 мая 1975. Л.: Наука, 1977. С. 244–248.

49. *Веселов П.А., Харитонов Н.П., Морозова Э.В., Деген М.Г.* Микроструктура органосиликатных покрытий в области температур до 1000 °С // Жаростойкие покрытия для защиты конструкционных материалов. Труды 7-го Всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. Калинин, 20 – 23 мая 1975. Л.: Наука, 1977. С. 249–253.

50. *Веселов П.А., Харитонов Н.П., Деген М.Г.* Влияние температуры на микроструктуру и фазовый состав органосиликатных покрытий системы полиорганосилоксан – тальк – стекло // Жаростойкие покрытия для защиты конструкционных материалов. Труды 7-го Всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. Калинин, 20 – 23 мая 1975. Л.: Наука, 1977. С. 253–257.

51. *Харитонов Н.П., Шентенкова И.А.* Термостойкие органосиликатные герметизирующие материалы. Л.: Наука, 1977. 183 с.

52. *Харитонов Н.П., Кривцов В.А.* Органосиликатные материалы в теплофизических исследованиях. Л.: Наука, 1975. 204 с.

53. *Белинская Г.В., Пешков И.В., Харитонов Н.П.* Жаростойкая изоляция обмоточных проводов. Л.: Наука, 1978. 160 с.

54. *Харитонов Н.П.* Реакционная способность компонентов органосиликатных материалов в широком диапазоне температур // Кремнийорганические соединения и материалы на их основе. Труды V совещания по химии и практическому применению кремнийорганических соединений. Л.: Наука, 1984. С. 150 –155.

55. *Харитонов Н.П.* Изучение процессов, происходящих в системах полимер – силикат – оксид // Температуроустойчивые покрытия. Труды XI Всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. Л.: Наука, 1985. С. 243–249.

56. *Харитонов Н.П., Островский В.В.* Термическая и термоокислительная деструкция полиорганосилоксанов. Л.: Наука, 1982. 208 с.

57. Химическая энциклопедия. Под ред. И.Л. Кнунянца, в пяти томах, научное издательство «Большая Российская энциклопедия», 1992. Т. 3, стб. 805–806. Раздел «Органосиликатные материалы, органосиликатные композиции».

58. *Майков В.А.* Состояние производства и потребления органосиликатных композиций // Температуроустойчивые функциональные покрытия. Труды XVII Совещания. Ч. I. СПб.: ООП НИИХ СПбГУ, 1997. С. 156–159.

59. *Чуткина С.В.* Современное состояние материаловедения органосиликатных композиций // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. №2. С. 339–351.

60. *Чуткина С.В.* Физико-химические закономерности формирования и деградации органосиликатных покрытий в системах полиорганосилоксан – силикат – оксид: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04. СПб.: ИХС РАН, 2009. 390 с.

61. *Чуппина С.В.* Исторический и физико-химический аспекты развития материаловедения органосиликатных композиций. Физико-химические основы органосиликатного материаловедения. Состав и свойства // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. №7. С. 24–38.
62. *Хананашвили Л.М.* Химия и технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1998. 528 с.
63. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение / Соболевский М.В., Скороходов И.И., Гриневич К.П. и др. М.: Химия, 1985. 264 с.
64. *Андрианов К.А., Спектор В.Н., Камарицкий В.А., Недоросол В.Д., Иванов П.В.* Исследование молекулярной структуры олигоорганосилоксанов // Журнал прикладной химии. 1976. №10. С. 2295–2301.
65. *Чуппина С.В.* Синтез хлорированных полиорганосилоксанов как связующих температуроустойчивых защитных покрытий: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. СПб.: ИХС РАН, 2000. 137 с.
66. *Буслаев Г.С., Дмитриева Г.Т., Харитонов Н.П.* Влияние молекулярной массы кремнийорганического полимера на свойства органосиликатных покрытий // ЛКМ. 1986. №6. С. 20–21.
67. *Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И.* Силиконы. М.: Химия, 1960. 709 с.
68. *Маюдзуми Т.* Современное состояние и перспективы развития силиконовой промышленности // Japan Chemical Industry Association Japan Chemical Industry Association Monthly (Nikkakyo Geppo). 1983. V. 36. №2. P. 20–28.
69. *Молотова В.А.* Промышленное применение кремнийорганических лакокрасочных покрытий. М.: Химия, 1978. 112 с.
70. *Лосев В.Б.* Модифицированные кремнийорганические полимеры для лакокрасочных покрытий // ЛКМ. 1972. №1. С. 75–78.
71. *Новицкий Э.Г., Северный В.В.* Модифицированные кремнийорганические полимеры. Обзор иностранных патентов. М: НИИТЭХим, 1964. 36 с.
72. *Чуппина С.В.* Синтез хлорированных полиорганосилоксанов как связующих температуроустойчивых защитных покрытий: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. СПб.: ИХС РАН, 2000. 24 с.
73. *Панкратова Е.Т., Чуппина С.В.* Композиция для антикоррозионного покрытия. Пат. СССР № 1808000, Кл. С 09 D 183/08, 5/08 // Изобретения. 1993. №13. С. 220.
74. *Панкратова Е.Т., Чуппина С.В.* Композиция для антикоррозионного покрытия. Пат. РФ № 2041906, Кл. С 09 D 183/08, 5/08 // Изобретения. 1995. №23. С. 177.
75. *Панкратова Е.Т., Чуппина С.В., Дубицкий А.Н., Воробьев Н.Д.* Кремнийорганические композиции «Уникрон» // ЛКМ. 1995. № 10 – 11. С. 36–37.
76. *Чуппина С.В., Панкратова Е.Т., Кротиков В.А., Спиридонов В.И.* Теплоустойчивость защитных покрытий на основе хлорированных полиорганосилокса-

нов // Температурустойчивые функциональные покрытия. Труды XVII Совещания. Ч. II. СПб.: ИХС РАН, 1997. С. 135–139.

77. Бельский Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. Л.: Химия и технология пигментов. Л.: Химия, 1974. 656 с.

78. Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов: Справочное пособие / Под ред. М.М. Гольдберга. М.: Химия, 1978. 510 с.

79. Федоров С.Г., Николаев А.И., Брыляков Ю.Е., Герасимова Л.Г., Васильева Н.Я. Химическая переработка минеральных концентратов Кольского полуострова. Апатиты: ИХТРЭМС, 2003. 198 с.

80. Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. Л.: Химия, 1987. 201 с.

81. Кочергин А.В., Краснобай Н.Г. Состояние рынка железистых пигментов и пигментированных наполнителей и перспективы использования природного сырья // ЛКМ. 2003. №1. С. 3–14.

82. Герасимова Л.Г. Пигменты и наполнители из природного титаносодержащего сырья и техногенных отходов. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2001. 96 с.

83. Герасимова Л.Г., Чуптина С.В., Маслова М.В., Щукина Е.С., Киселев Ю.Г. Оксид титана, модифицированный оксидом алюминия для защитных и изоляционных материалов // Химическая технология. 2014. Т. 15. №5. С. 257–262.

84. Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Маслова М.В., Жабров В.А., Чуптина С.В. Эффективные наполнители изолирующих материалов и покрытий на органической основе // Сб.: Химия и материаловедение Сер. «Труды Кольского научного центра». ФАНО РФ, Отделение химии и наук о материалах РАН, Научные советы РАН по химической технологии, металлургии и материаловедению, Российский фонд фундаментальных исследований, ИХТРЭМС КНЦ РАН. 2015. С. 122–124.

85. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Под ред. Каца Г.С., Милевски Д.В. М.: Химия, 1981. 736 с.

86. Минералы. Справочник. Т. IV. Выпуск 1. Слоистые силикаты / Под ред. Чухрова Ф.В. М.: Наука, 1992. 599 с.

87. Назаренко В.В. Компактированный тальк «Митал» для промышленности полимеров // Пластические массы. 2007. №12. С. 41–44.

88. Назаренко В.В. Анизотропные силикатные наполнители: специальные свойства в ЛКМ и покрытиях // ЛКМ. 2008. № 1–2. С. 25–33.

89. Назаренко В.В. Тальк МИТАЛ – функциональные решения для лакокрасочных материалов // ЛКМ. 2006. № 2–3. С. 88–93.

90. Dr. Nicholas Buethe, Малинкина М.Ю. Модификаторы реологии // ЛКМ. 2008. №3. С. 12.

91. Dr. G. Michael. Новые дисперсии AEROSIL для получения покрытий, стойких к царапанию // ЛКМ. 2007. №6. С. 36–37.

92. *Мендель В.* Сажи и аэросил для авторемонтных лакокрасочных материалов // ЛКМ. 2003. №4. С. 12–14.
93. *Бойкова А.И., Торопов Н.А., Шер Е.С.* О процессах, происходящих при взаимодействии полиорганосилоксанов и слоистых силикатов при нагревании от 400 до 1600 °С // Химия высокотемпературных материалов. Л.: Наука, 1967. С. 155–163.
94. *Кротилов В.А., Филина Л.В., Харитонов Н.П.* Исследование превращений полимер-силикатной основы органосиликатных покрытий, происходящих при температурах до 1400 °С // Высокотемпературная защита материалов. Труды IX-го Всесоюзного совещания. Л.: Наука, 1981. С. 247–277.
95. *Кротилов В.А., Филина Л.В., Харитонов Н.П.* Высокотемпературные превращения в полиорганосилоксан – асбестовых композициях // Известия АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1978. Т. 14. №1. С. 145–149.
96. *Филина Л.В., Кротилов В.А., Харитонов Н.П.* Высокотемпературные превращения в полиорганосилоксан-тальковых композициях // Известия АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1978. Т. 14. №3. С. 578–581.
97. *Екимов С.В., Крижанский Л.М., Кротилов В.А., Филина Л.В., Харитонов Н.П.* Высокотемпературные структурные и фазовые превращения в асбесто-содержащих композициях для органосиликатных покрытий // Антикоррозионные покрытия. Труды X Всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. Ленинград, 12–14 мая 1981 г. Л.: Наука, 1983. С. 228–231.
98. *Кротилов В.А., Бессонов А.А., Харитонов Н.П.* Высокотемпературные фазы в мусковит- и тальк-содержащих органосиликатных композициях // Кремнийорганические соединения и материалы на их основе. Труды V совещания по химии и практическому применению кремнийорганических соединений. Л.: Наука, 1984. С. 167–169.
99. *Баранов А.О., Котова А.В., Зеленецкий А.Н., Прут Э.В.* Влияние характера химической реакции на структуру и свойства смесей при реакционном смешении полимеров // Успехи химии. 1997. Т. 66. С. 972–984.
100. *Папков С.П.* Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971. 364 с.
101. *Папков С.П.* Равновесие фаз в системе полимер – растворитель. М.: Химия, 1981. 272 с.
102. *Красильникова Л.Н., Войнова Т.И., Никитина Н.А., Харитонов Н.П.* Изучение самораслаивающихся систем растворов кремнийорганических полимеров // Кремнийорганические соединения и материалы на их основе. Труды V Совещания по химии и практическому применению кремнийорганических соединений. Л.: Наука, 1984. С. 155–158.
103. *Красильникова Л.Н., Чупина С.В., Кротилов В.А. и др.* Многофункциональное градиентное органосиликатное покрытие // Температу-

роустойчивые функциональные покрытия. Труды XVII Сессии. Ч. II. СПб.: ИХС РАН, 1997. С. 140–145.

104. *Красильникова Л.Н., Чуптина С.В., Кротилов В.А. и др.* Композиция для антиобледенительного покрытия. Пат. РФ № 2156786, Кл. С 09 К 3/18 // БИ. 2000. № 27. С. 249.

105. *Красильникова Л.Н., Дмитриева Г.Т., Кротилов В.А.* Разработка органо-силикатного противокоррозионного покрытия на основе полиорганосилоксан – эпоксиэфирного связующего // Органосиликатные и кремнийорганические материалы в практике строительных, противокоррозионных, защитно-декоративных, ремонтных и реставрационных работ. Материалы научно-практической конференции. Л.: Об-во «Знание» РФ, 1991. С. 60–65.

106. Tchouppina S.V., Krasilnikova L.N. Composition – Structure – Properties Relationship and Durability of Modified Organosilicate Polymeric Composite // MRS 1995 Spring Meeting Symposium Proceedings. Polymer / Inorganic Interfaces II. 1995. V. 385. N 5.8. P. 276–282.

107. *Чуптина С.В., Красильникова Л.Н.* Использование реологического метода для изучения совместимости полимерных компонентов в органосиликатных покрытиях // Температуроустойчивые функциональные покрытия. Труды XVIII Сессии. Ч. II. Тула: Изд-во Тул. Гос. пед. ун-та им. Л. Н. Толстого, 2001. С. 120–123.

108. *Ляхова Е.А., Чуптина С.В., Басуева Е.В.* Физико-химические аспекты разработки органосиликатных покрытий для защиты древесины // Температуроустойчивые функциональные покрытия. Труды XIX Сессии по температуроустойчивым функциональным покрытиям. СПб., 15–17 апреля 2003 г. Ч. II. СПб.: ИХС РАН, 2003. С. 34–38.

109. *Чуптина С.В., Красильникова Л.Н., Стародубцева Н.Н.* Исследование эксплуатационной совместимости кремнийорганического лака КО-921 и полиуретанового форполимера СКУ-ПФЛ // Тезисы докладов VIII Сессии. Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. СПб., 1992. СПб.: Наука, 1992. С. 63.

110. *Чуптина С.В.* Модифицированные полиуретаном органосиликатные покрытия // Бутлеровские сообщения. 2006. Т. 9. № 5. С. 29–37.

111. *Глебова И.Б., Голубков В.В., Чуптина С.В., Красильникова Л.Н., Кротилов В.А.* Исследование полимерной матрицы полиуретансодержащего органосиликатного покрытия методом РМУ // Температуроустойчивые функциональные покрытия. Труды XVII Сессии. Ч. II. СПб.: ИХС РАН, 1997. С. 169–173.

112. *Чуптина С.В.* Исследование функциональной роли сепиолита в органосиликатных композициях // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. №2. С. 214–221.

113. Педро Диаз дель Кастильо. Сепиолит марок Pangel и Pansil // ЛКМ. 2002. № 7–8. М. 32–33.



114. *Кротилов В.А.* Органосиликатные и неорганические неметаллические материалы на основе композиций с кремнийорганическими и другими элементоорганическими соединениями. СПб.: ООП НИИХ СПбГУ, 1998. 40 с.
115. *Молодцова Е.Д.* Критерии выбора растворителей для полимеров (обзор) // Пластические массы. 1991. №8. С. 47–51.
116. *Дринберг С.А., Ицко Э.Ф.* Растворители для лакокрасочных материалов. Справочник. 3-е изд., перераб. и доп. СПб.: Химиздат, 2003. 216 с.
117. *Ицко Э.Ф., Дринберг С.А.* Влияние растворителей на эксплуатационные свойства покрытий // ЛКМ. 2006. № 9. С. 6–13
118. *Чуптина С.В., Жабров В.А., Володин Н.Н., Володина Н.Н.* Высокотемпературный полупроводниковый тензорезистор. Пат. РФ № 129214, МПК G01B1/00 // Изобретения. 2013. №17.
119. *Чуптина С.В.* Температуроустойчивые органосиликатные клеи для тензометрии // Клеи. Герметики. Технологии. 2005. №8. С. 14–16.
120. *Кривов В.А., Харитонов Н.П.* Электроизоляционные высокотемпературные покрытия из органосиликатных материалов // Жаростойкие и теплостойкие покрытия. Труды 4-го Всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. Ленинград, 27–31 мая 1968 г. Л.: Наука, 1969. С. 352–366.
121. *Аснович Э.З., Забырина К.И., Колганова В.А., Тареев Б.М.* Электроизоляционные материалы высокой нагревостойкости. М.: Энергия, 1979. 240 с.
122. *Кривов В.А., Харитонов Н.П., Яманов С.А.* Электроизоляционные и некоторые другие свойства покрытий из органосиликатных материалов // Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. Труды II совещания. Ленинград, 14–16 декабря 1966 г. Л.: Химия, 1968. С. 212–218.
123. *Гуртовник И.Г., Соколов В.И., Трофимов Н.Н., Шалгунов С.И.* Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков // М.: Мир, 2003. 368 с.
124. *Ивашкин В.В., Худобин Ю.И., Лопухов Н.А., Капралов В.М., Харитонов Н.П., Барановский Н.Д., Шашкин В.В.* Оптимизация технологических режимов нанесения теплоизоляционных органосиликатных композиций // Температуроустойчивые покрытия. Труды 11-го Всесоюзного совещания. Л.: Наука, 1985. С. 289–292.
125. *Барановский Н.Д., Худобин Ю.И., Ивашкин В.В., Харитонов Н.П., Шашкин В.В., Лопухов Н.А., Капралов В.М.* Исследование физических свойств теплоизоляционных покрытий из органосиликатных композиций // Температуроустойчивые покрытия. Труды 11-го Всесоюзного совещания. Л.: Наука, 1985. С. 299–301.
126. *Худобин Ю.И., Ивашкин В.В., Харитонов Н.П., Шашкин В.В.* Влияние количества полиметилфенилсилоксана на теплофизические характеристики покрытий из органосиликатных композиций // Кремнийорганические соединения и материалы на их основе. Л.: Наука, 1984. С. 182–183.

127. *Чуптина С.В., Лукьянов Г.Н., Петрова Е.В.* Теплофизические свойства органосиликатных материалов // Тезисы докладов XX Всероссийского совещания. СПб., ИХС РАН, 26–28 ноября 2007 г. СПб., 2007. С. 147–148.

128. *Леонгардт А.Д., Харитонов Н.П., Худобин Ю.И., Шашков Ю.Г.* Исследование свойств покрытий из органосиликатных композиций после воздействия нейтронного облучения // Температуроустойчивые покрытия. Труды 11-го Всесоюзного совещания. Л.: Наука, 1985. С. 272–275.

129. *Шашков Ю.Г., Худобин Ю.И., Леонгардт А.Д., Харитонов Н.П.* Радиационная стойкость покрытий из органосиликатных композиций в  $\gamma$ -полях // Температуроустойчивые покрытия. Труды 11-го Всесоюзного совещания. Л.: Наука, 1985. С. 275–278.

130. *Леонгардт А.Д., Шашков Ю.Г., Харитонов Н.П., Худобин Ю.И.* Влияние радиационного облучения на физические свойства органосиликатных композиций // Кремнийорганические соединения и материалы на их основе. Труды V Совещания по химии и практическому применению кремнийорганических соединений. Л.: Наука, 1984. С. 171–174.

131. *Ампелогова Н.И., Глушкова Н.Е., Кротиков В.А.* Использование органосиликатных дезактивируемых покрытий в атомной энергетике // Температуроустойчивые функциональные покрытия. Труды XVII совещания. Ч. I. СПб.: НИИХ СПбГУ, 1997. С. 169–173.

132. *Чуптина С.В., Жабрев В.А.* Органосиликатные радиационностойкие дезактивируемые покрытия // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. №3. С. 333–336.

133. *Зимон А.Д.* Дезактивация. М.: Атомиздат, 1975. 280 с.

134. *Зимон А.Д., Пикалов В.К.* Дезактивация. М.: ИздАТ, 1994. 336 с.

135. *Зимон А.Д.* Радиоактивные загрязнения. Дезактивация. Уч. пособие. М.: Военные знания, 2001. 58 с.

136. Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами. Серия учебных курсов. Вена: IAEA, 2005. 221 с.

137. *Глушкова Н.Е., Красильникова Л.Н., Харитонов Н.П., Расс В.В.* Отмываемые органосиликатные материалы // Анतिकоррозионные покрытия. Труды 10-го Всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. Ленинград, 12–14 мая 1981 г. Л.: Наука, 1983. С. 267–269.

138. *Павлова Ф.С., Лукашева Т.А.* Покрытия для защиты от коррозии конструкций энергетических реакторов // ЛКМ. 1980. №2. С. 24–25.

139. *Ампелогова Н.И., Башилов С.М., Березина И.Г., Крицкий В.Г., Чуптина С.В., Жабрев В.А., Кротиков В.А., Красильникова Л.Н.* Стойкость органосиликатного покрытия ОС-51-03 в аварийных режимах эксплуатации АЭС с реакторами ВВЭР-1000. Научно-практический семинар «Применение ор-

ганосиликатных материалов и покрытий» Программа и тезисы докладов. СПб., ИХС РАН, 23 апреля 2002 г. СПб.: ООП НИХИ СПбГУ, 2002. С. 17–19.

140. Харитонов Н.П., Глушкова Н.Е., Красильникова Л.Н. Защитное органосиликатное покрытие с повышенной термостойкостью // Температуроустойчивые покрытия. Труды XI-го Всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. Л.: Наука. 1985. С. 283–285.

141. Амелогова Н.И., Глушкова Н.Е. Поглощение паров йода и йодистого метила органосиликатным покрытием // Температуроустойчивые функциональные покрытия. Труды XVII совещания. Ч. 2. СПб.: 1997. С. 174–176.

142. Чуппина С.В., Жабров В.А. Межфазные взаимодействия и поверхностные явления в технологии органосиликатных композиций и покрытий // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 28. №20. С. 18–24.

143. Сиденко П.М. Измельчение в химической промышленности. М.: Химия, 1977. 350 с.

144. Русанов А.И. Термодинамические основы механохимии. СПб.: Наука, 2006. 221 с.

145. Чуппина С.В. Исторический и физико-химический аспекты развития материаловедения органосиликатных композиций. Физико-химические основы органосиликатного материаловедения. Роль межфазных взаимодействий и поверхностных явлений в технологии органо-силикатных композиций // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. №8. С. 23–33.

146. Торопов Н.А., Харитонов Н.П., Кротиков В.А. Органосиликатные материалы // Неорганические материалы. 1967. Т. 3. №4. С. 603 – 608.

147. Харитонов Н.П. Органосиликатные покрытия – покрытия многоцелевого назначения // Антикоррозионные покрытия. Труды 10-го Всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. Ленинград, 12–14 мая 1981 г. Л.: Наука, 1983. С. 222–225.

148. Болдырев В.В., Авакумов Е.Г. Механохимия твердых неорганических веществ // Успехи химии. 1971. Т. 40. №10. С. 1835–1856.

149. Авакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 306 с.

150. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. 2-е изд. М.: Химия, 1974. 392 с.

151. Липатов Ю.С. Основы адсорбции полимеров // Композиционные полимерные материалы. Киев: Наукова думка, 1975. С. 4–13.

152. Бабич В.Ф., Липатов Ю.С., Коржук Н.И. Основные методы и результаты исследования свойств граничных слоев полимеров // Композиционные полимерные материалы. Киев: Наукова думка, 1975. С. 175–179.

153. *Болдырев В.В.* Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1983. 65 с.

154. *Ляхов Н.З., Болдырев В.В.* Кинетика механохимических реакций // Известия СО АН СССР. 1982. № 12. Сер. хим. наук. Вып. 5. С. 3–9.

155. Heinicke G., Sigrist K. Das tribochemische Gleichwicht // Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. 1969. V. 11. P. 44–48.

156. *Екобори Т.* Физика и механика разрушения и прочности твердых тел. М.: Металлургия, 1971. 263 с.

157. *Буслаев Г.С., Дмитриева Г.Т., Кротилов В.А.* Исследование механических воздействий на толуольный раствор полидиметилфенилсилоксана // Журнал общей химии. 1982. Т. 52. №7. С. 1591–1592.

158. *Чуттина С.В.* Исторический и физико-химический аспекты развития материаловедения органосиликатных композиций. Физико-химические основы органосиликатного материаловедения. Процессы формирования органосиликатных покрытий, клеевых соединений и герметизирующих слоев // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. №1. С. 20–27.

159. *Чуттина С.В.* Физико-химические закономерности процессов формирования и старения органосиликатных покрытий // Научно-практический семинар «Применение органосиликатных материалов и покрытий». Программа и тезисы докладов. 23 апреля 2002, СПб., ИХС РАН. СПб.: ООП НИХИ СПбГУ, 2002. С. 7–9.

160. *Чуттина С.В.* Актуальные вопросы химии и технологии органосиликатных покрытий // Температуроустойчивые функциональные покрытия. Труды XIX Всероссийского Совещания по температуроустойчивым функциональным покрытиям. СПб., 15–17 апреля 2003 г. Ч. II. СПб.: ИХС РАН, 2003. С. 172–177.

161. *Чуттина С.В.* Система знаний «Химия и технология органосиликатных композиций // Применение органосиликатных композиций для противокоррозионной защиты строительных конструкций, технологического оборудования и декоративной окраски фасадов зданий: Материалы научно-практического семинара 25–27 мая 2005 г. СПб.: ИХС РАН, 2005. С. 7–15.

162. *Чуттина С.В.* Основные элементы системы знаний «Химия и технология органосиликатных материалов (ОСМ)» // Состояние и перспективы развития лакокрасочной промышленности: сырьевое обеспечение, технологии и актуальный товарный ассортимент. Тезисы докладов научно-практической конференции 14–15 марта 2006 г. М.: ЗАО «ПИК «МАКСИМА», 2006. С. 43–46.

163. *Чуттина С.В.* Современное состояние материаловедения органосиликатных композиций (ОСК): покрытий, клеев, герметиков // Актуальные вопросы применения органосиликатных и кремнийорганических покрытий, клеев, гер-

метиков: Материалы научно-практического семинара 29 мая 2006 г. СПб.: ИХС РАН, 2006. С. 14–23.

164. *Чуппина С.В.* Органосиликатные покрытия, клеи и герметики: современные представления о формировании и старении // «Новые материалы и технологии противокоррозионной защиты в промышленности». Тезисы докладов конференции ВАКОР 20 – 24 ноября 2006. М.: Универсум, 2006. С. 20–22.

165. *Чуппина С.В.* Формирование температуроустойчивых органосиликатных функциональных покрытий, клеевых соединений и герметизирующих слоев // Тезисы докладов научно-практической конференции «Лакокрасочная промышленность сегодня: сырье и материалы. Проблемы экологии, технологии и оборудования. Проблемы рынка. М.: ЗАО ПИК Максима, 2007. С. 38–42.

166. *Chuppina S.V., Zhabrev V.A.* Chemistry and technology of organosilicate composites // Proceedings of the 6th Israeli-Russian Bi-National Workshop 2007. «The Optimization of the composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano- and amorphous materials». Ed. by M. Zinigrad and E.A. Pastukhov. Jerusalem: Israeli Academy of Sciences and Humanities, 2007. P. 240–245.

167. *Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С.* Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М.: Химия, 1975. 296 с.

168. *Худобин Ю.И., Андреева Н.А., Харитонов Н.П.* Отверждение органосиликатных материалов типа ВН-30 при температурах 20–120 °С // Жаростойкие покрытия для защиты конструкционных материалов. Труды VII Совещания по жаростойким покрытиям. Л.: Наука, 1977. С. 261–267.

169. *Фромберг М.Б.* Теплостойкие электроизоляционные покрытия. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1959. 112 с.

170. Неорганические полимеры. Под ред. Ф. Стоуна и В. Грэхема. М.: Мир, 1965. 436 с.

171. *Карякина М.И.* Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1976. 239 с.

172. *Буслаев Г.С., Федорова Г.Т., Харитонов Н.П.* Спиртобензостойкие органосиликатные покрытия на рабочие температуры (-60)–300 °С // Электронная техника, серия Материалы. 1976. №7. С. 99–103.

173. *Глушкова Н.Е., Кротилов В.А., Красильникова Л.Н., Федорова Г.Т.* Использование полиорганосилазанов в качестве отвердителей органосиликатных покрытий // Новое в сушке лакокрасочных покрытий. Л.: Об-во «Знание», 1990. С. 41–46.

174. *Батяев Е.А., Харитонов Н.П.* Исследование низкотемпературного отверждения полиорганосилоксанов // Журнал прикладной химии. 1981. №8. С. 1842–1845.

175. *Чуткина С.В.* Свойства органосиликатных материалов // Клеи. Герметики. Технологии. 2006. №2. С. 12 – 16.
176. *Чуткина С.В., Жабров В.А.* Изменение энергетических характеристик поверхности органосиликатных покрытий в процессе формирования // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. №6. С. 872 – 883.
177. *Чуткина С.В., Жабров В.А., Барагунова В.С.* Структурно-механические свойства органосиликатных композиций с введенным отвердителем // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. №1. С. 82–91.
178. *Чуткина С.В.* Органосиликатные антиобледенительные градиентные покрытия // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. №5. С. 691–702.
179. *Чуткина С.В.* Особенности применения органосиликатных антиобледенительных противокоррозионных покрытий // Петербургский строительный рынок. 2006. №10. С. 104–105.
180. Инструкция по применению органосиликатных композиций для противокоррозионной защиты металлических и других строительных конструкций, технологического оборудования и для декоративной отделки строительных материалов и фасадов зданий. РСН-40-81. М.: Изд. Госстроя РСФСР, 1982. 52 с.
181. *Кирбятьева Т.В.* Нанесение лакокрасочных покрытий при неблагоприятных метеорологических условиях // ЛКМ. 2001. № 9. С. 25–28.
182. *Миллс Р.Н., Льюис Ф.М.* Силиконы. М.: Химия, 1964. 255 с.
183. *Чуткина С.В.* Исторический и физико-химический аспекты развития материаловедения органосиликатных композиций Физико-химические основы органосиликатного материаловедения. Процессы деградации органосиликатных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. №2. С. 17–21.
184. *Пятых Л.И., Карякина М.И., Куварзин И.Н.* Роль адгезии и проницаемости в защитном действии лакокрасочных покрытий // ЛКМ. 1971. №1. С. 54–57.
185. Исследование механизма защитного действия лакокрасочных покрытий // *Каргин В.А.* Избранные труды. Структура и механические свойства полимеров. М.: Химия, 1979. С. 316 – 318.
186. *Хасков М.А.* Сравнительное определение температур стеклования полимерных композиционных материалов методами ДСК, ТМА и ДМА // Вопросы материаловедения. 2014. №3(79). С. 138 – 144.
187. *Еремеева Т.В., Баркан М.В., Майорова Н.В., Дубровицкий В.И., Кабанов Н.М.* Изменение температуры стеклования покрытий в процессе атмосферного старения // ЛКМ. 1993. №3. С. 18–19.
188. *Чуткина С.В., Красильникова Л.Н.* Изменение температуры стеклования органосиликатных покрытий в процессе увлажнения // Термодинамика и химическое строение расплавов и стекол. Тезисы докладов международной конференции. СПб.: ИХС РАН, 1999. С. 95–96.

189. *Островский В.В., Глебова И.Б., Харитонов Н.П.* Исследование термодеструкции разветвленного полиметилфенилсилоксана в различных средах // Исследования в области физики и химии каучуков и резин. Л., 1975. С. 177–180.

190. *Островский В.В., Глебова И.Б., Стародубцева Н.Н., Харитонов Н.П.* Изучение процессов, происходящих в органосиликатных покрытиях на основе систем полиорганосилоксан – асбест (каолин) при нагревании до 1000 °С // Жаростойкие покрытия для защиты конструкционных материалов. Труды 7-го Всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. Калинин, 20–23 мая 1975. Л.: Наука, 1977. С. 237–240.

191. *Островский В.В., Стародубцева Н.Н., Спиридонов В.И., Харитонов Н.П.* Исследование летучих продуктов разложения, образующихся при нагревании органосиликатных покрытий // Температуроустойчивые покрытия. Труды XI Всесоюзного совещания. Л.: Наука, 1985. С. 265–269.

192. *Кротилов В.А., Харитонов Н.П., Белинская Г.В.* Термографическое и термогравиметрическое исследование органосиликатных материалов // Температуроустойчивые защитные покрытия. Труды III-го семинара по жаростойким покрытиям. Л.: Наука, 1968. С. 326–333.

193. *Молодых А.А., Каминский В.В., Микеничев А.И., Чуптина С.В.* Исследование метрологических характеристик полупроводниковых тензорезисторов с применением в качестве связующего органосиликатных материалов // Тезисы докладов XXI Всероссийского совещания по температуроустойчивым функциональным покрытиям, СПб., ИХС РАН, 26 – 28 апреля 2010. СПб: ЛЕМА, 2010. С. 97–98.

194. *Островский Н.П., Харитонов Н.П.* Термостойкие полимеры для теплоустойких органосиликатных покрытий // Температуроустойчивые покрытия. Труды XI Всесоюзного совещания. Л.: Наука, 1985. С. 295–299.

195. *Буслаев Г.С., Рухленко В.П., Харитонов Н.П.* Зависимость внутренних напряжений кремнийорганических покрытий от температуры отверждения и состава полимера // Кремнийорганические соединения и материалы на их основе. Труды V Совещания по химии и практическому применению кремнийорганических соединений. Л.: Наука, 1984. С. 158–160.

196. *Кузинец А.С., Харитонов Н.П., Алексеева З.К.* Газопроницаемость органосиликатных покрытий // Неорганические и органосиликатные покрытия. Труды VI Всесоюзного Совещания по жаростойким покрытиям. Ленинград, 20–23 марта 1973 г. Л.: Наука, 1975. С. 355–359.

197. *Кузинец А.С., Харитонов Н.П.* Создание вакуумноплотных теплоустойчивых покрытий на основе полиорганосилоксанов // Жаростойкие покрытия для защиты конструкционных материалов. Труды VII Всесоюзного совещания. Л.: Наука, 1977. С. 240–244.

198. Кротилов В.А., Федорова Г.Т., Басуева Е.В., Хашковский С.В. Межфазные взаимодействия в органосиликатной композиции, содержащей хризотил-асбест и бесцелочное алюмоборосиликатное стекло // Температуроустойчивые функциональные покрытия. Труды XVII Сессии. Ч. 2. СПб.: ИХС РАН, 1997. С. 152–155.

199. Чуткина С.В., Жабрев В.А. Химические реакции при отверждении органосиликатных композиций и старении органосиликатных покрытий // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. №1. С. 104–115.

200. Чуткина С.В., Жабрев В.А. Химические реакции и межфазные взаимодействия как основа синтеза и деградации органосиликатных композиций // Энциклопедия инженера-химика. 2009. №12. С. 24–31.

201. Chuppina S.V., Zhabrev V.A. High-Temperature Interactions in Organosilicate materials // Proceedings of the 2nd International Congress on Ceramics. Verona, Italy, June 29 – July 4, 2008. 4P-71.

202. Чуткина С.В., Жабрев В.А. Влияние стекловидных добавок на теплоустойчивость электроизоляционных органосиликатных покрытий // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 28. №20. С. 25–30.

203. Чуткина С.В. Электро- и теплофизические свойства органосиликатных покрытий на основе «полиорганосилоксаны – слоистые гидросиликаты – неорганические пигменты» // Температуроустойчивые функциональные покрытия. Труды всероссийского совещания. Санкт-Петербург, 24–26 апреля 2012. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2012. С. 129–131.

204. Степанов К.Н., Харитонов Н.П., Басуева Е.В. и др. Влияние окислов на микроструктуру и прочностные характеристики органосиликатных покрытий // Высокотемпературная защита материалов. Труды IX Всесоюзного совещания. Л.: Наука, 1981. С. 284–288.

205. Харитонов Н.П., Степанов К.Н. Влияние окислов на свойства пленок из полиметилфенилсилоксановых полимеров // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1974. Т. 10. №11. С. 2089–2090.

206. Чуткина С.В., Жабрев В.А. Органосиликатная композиция ОС-52-24 // Отчет о деятельности РАН в 2004 году. Важнейшие итоги. М.: Наука, 2005. С. 55–56.

207. Троязыкова Л.И., Харитонов Н.П., Кротилов В.А. Использование органосиликатных материалов группы ВН-30 для защитной обработки клееных деревянных конструкций // Совершенствование технологии и техники производства клееных деревянных конструкций. Л.: ЛДНТП, 1975. С. 76–78.

208. Василевская П.В., Кротилов В.А., Троязыкова Л.И. Использование органосиликатных материалов в качестве защитных покрытий деревянных конструкций // Органосиликатные материалы, их свойства и опыт применения. Л.: ЛДНТП, 1977. С. 25–31.



209. *Чуппина С.В.* Защитно-декоративные атмосферостойкие органосиликатные покрытия // Петербургский строительный рынок. 2005. №6–7. С. 34–35.
210. *Руденко А.П.* Теория саморазвития открытых каталитических систем. М.: Изд.-во МГУ, 1969. 276 с.
211. *Боресков Г.К.* Механизм реакций каталитического окисления на твердых окисных катализаторах // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. №1. С. 7–25.
212. *Степанов К.Н., Островский В.В., Глебова И.Б., Харитонов Н.П.* Влияние окислов на термоокислительную деструкцию системы полиметилфенилсилоксан – мусковит // Исследование в области физики и химии каучуков и резин. Л., 1975. С. 215–217.
213. *Островский В.В.* Производство растворимости оксидов как критерий подбора неорганических компонентов для термостойких органосиликатных покрытий // Коррозионностойкие покрытия. Труды 14-го Всесоюзного Совещания по жаростойким покрытиям. Одесса, 2 – 4 октября 1989 г. СПб.: Наука, 1992. С. 250–253.
214. *Воронков М.Г.* Гетеролитические реакции расщепления силоксановой связи. Автореферат докторской диссертации. М.: ИНХС АН СССР, 1961. 48 с.
215. *Митрофанов Л.А., Карлин А.В.* Исследования в области гетеросилоксанов // Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. Труды совещания. Ленинград, 14 – 16 декабря 1966 г. Л.: Химия, 1968. С. 146–152.
216. *Рейхсфельд В.О., Ханходжаева Д.А.* О роли координации в реакциях боргидрополисилоксанов // Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. Труды совещания. Ленинград, 14–16 декабря 1966 г. Л.: Химия, 1968. С. 152–158.
217. *Князев В.К.* Радиационная стойкость материалов радиотехнических конструкций. М.: Советское радио. 1976. 567 с.
218. *Пицаев А.К.* Современная радиационная химия. Основные положения // Химическая энциклопедия. В 5-ти томах. Т. 2. М: Большая российская энциклопедия, 1998. Стб. 499–503.
219. *Комтрелл Т.Л.* Прочность химических связей. М.: Издательский, 1956. 280 с.
220. *Pauling L.T.* The Nature of the Chemical Bond. 3-rd ed. New York: Cornell Univ. Press. 1960. 664 p.
221. *Бузаенко Л.Т., Панкратова Л.Н.* Влияние бензольного кольца на радиационную стабильность полисилоксанов // Программа и тезисы докладов. Всероссийская конференция «Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение». М., 2000. С. 69.
222. Радиационная химия макромолекул / Ред. *М. Доул*. Пер. с англ. под ред. *Э.Э. Финкеля*. М.: Атомиздат, 1978. 328 с.
223. *Глушкова Н.Е., Прокопенко Н.Е., Захарова Е.И., Левадская Н.Д., Завитаева В.А.* Новые термостойкие дезактивируемые органосиликатные покрытия //

Коррозионностойкие покрытия. Труды 14-го Всесоюзного Совещания по жаростойким покрытиям. Одесса, 2–4 октября 1989 г. СПб.: Наука, 1992. С. 257–259.

224. *Харитонов Н.П., Веселов П.А., Кузинец А.С., Уринов С.М.* Герметичные соединения с помощью органосиликатных материалов для температур от – 196 до + 300 °С // Жаростойкие и теплостойкие покрытия. Труды 4-го Всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. Ленинград, 27–31 мая 1968 г. Л.: Наука, 1969. С. 406–408.

225. *Чуткина С.В., Жабров В.А.* Органосиликатные покрытия, клеи и герметики для защиты сооружений, конструкций и изделий, эксплуатирующихся в экстремальных климатических условиях // Труды Евразийского симпозиума по проблемам надежности материалов и машин для регионов холодного климата. Пленарные доклады 1–3 декабря 2014 г. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2014. С. 106–112.

226. *Шнурков Н.В., Затонская В.М., Фокина Л.Т., Красильникова Л.Н., Чуткина С.В.* Результаты натурных испытаний образцов с защитными покрытиями ОС-56-22, Гремист, ЭП-0119 в атмосферных условиях мурманской области // Практика противокоррозионной защиты. 2000. №2(16). С. 46–49.

227. *Журков С.Н.* Проблема прочности твердых тел // Вестник АН СССР. 1957. №11. С. 78–82.

228. *Резель В.Р., Слуцкий А.И., Томашевский Э.Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.

229. *Бартенев Г.М., Зуев Ю.С.* Прочность и разрушение высокоэластических материалов. М.-Л.: Химия, 1964. 387 с.

230. *Гуль В.Е.* Прочность полимеров. М.-Л.: Химия, 1964. 288 с.

231. *Гуль В.Е., Кулезнев В.Н.* Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа, 1972. 318 с.

232. *Сухарева Л.А.* Долговечность полимерных покрытий. М.: Химия, 1984. 240 с.

233. *Мальшева Г.В.* Проблемы обеспечения надежности машин с клеевыми соединениями // Клеи. Герметики. Технологии. 2005. №8. С. 28–34.

234. *Александровская Л.Н., Афанасьева А.П., Лисов А.А.* Современные методы обеспечения безотказности сложных систем. М.: Логос, 2003. 206 с.

235. *Фрейдин А.С., Турусов Р.А.* Свойства и расчет адгезионных соединений. М.: Химия, 1990. 256 с.

236. Органосиликатные и кремнийорганические материалы в практике строительных, противокоррозионных, защитно-декоративных, ремонтных и реставрационных работ: Материалы научно-практической конференции / Ред. В.А. Кротиков. Л.: ЛДНТП, 1991. 76 с.

237. *Шнурков Н.В., Фокина Л.Т., Атепкова Г.Н., Красильникова Л.Н., Чуткина С.В., Кротиков В.А.* Опыт использования органосиликатного покрытия

для защиты металлических конструкций // Температуроустойчивые функциональные покрытия. Тр. XVII Сессия. Ч. I. СПб.: ИХС РАН, 1997. С. 162–168.

238. Корноухова Н.С., Кротилов В.А., Красильникова Л.Н., Чуптина С.В., Шнурков Н.В. Применение антиобледенительного покрытия для радиотехнических устройств // Экономика и производство. 1999. №7. С. 49–50.

239. Фокина Л.Т., Шнурков Н.В., Красильникова Л.Н., Чуптина С.В., Кротилов В.А. Атмосферная стабильность органосиликатных покрытий // Коррозия: материалы, защита. 2003. №5. С. 34–37.

240. Шуб Б.М., Мусихин В.Л., Кротилов В.А., Буслаев Г.С. Выбор оптимальных сочетаний красочных слоев при ремонте фасадов // Лакокрасочные материалы и их применение. 1990. № 1. С. 72–74.

241. Шуб Б.М., Мусихин В.Л., Кротилов В.А. Разработка оптимальных вариантов красочных покрытий для ремонта фасадов // Повышение эффективности эксплуатации, ремонта и реконструкции зданий. Сб. научных трудов. АКХ им. К.Д. Панфилова. М.: ОНТИ АКХ, 1990. С. 58–64.

242. Никитин М.К., Шадрин С.А. Применение кремнийорганических материалов в реставрации памятников истории и культуры // Кремнийорганические соединения и материалы на их основе. Труды V-го совещания по химии и практическому применению кремнийорганических соединений. Л.: Наука, 1984. С. 231–238.

243. Чуптина С.В., Барков И.И., Шадрин С.А. Органосиликатные композиции в практике реставрации исторических памятников // Применение органосиликатных композиций для противокоррозионной защиты строительных конструкций, технологического оборудования и декоративной окраски фасадов зданий. Материалы научно-практического семинара 25–27 мая 2005. СПб.: ИХС РАН, 2005. С. 18–21.

244. Адлер Ю.П., Марков Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1976. 279 с.

245. Верхованцев В.В., Карякина М.И., Березин В.А., Гуль Т.И. О возможности прогнозирования долговечности атмосферостойких лакокрасочных покрытий с использованием квалитетических характеристик // ЛКМ. 1979. №6. С. 20 – 22.

246. Криштоф К.А., Верхованцев В.В., Карякина М.И., Каневская Е.А., Майорова Н.Н. Определение весомостей свойств лакокрасочных покрытий // ЛКМ. 1979. №5. С. 35 – 36.

247. Еремеева Т.В., Майорова Н.В. Обоснование выбора эксплуатационной характеристики для прогнозирования атмосферостойкости лакокрасочных покрытий // ЛКМ. 1991. № . С. 21 – 24.

248. Майорова Н.В., Еремеева Т.В. Принципиальные подходы к прогнозированию сроков службы атмосферостойких полимерных покрытий // ЛКМ. 1997. №11. С. 8 – 10.

249. *Чуппина С.В., Жабрев В.А., Ларина М.В.* Лабораторный практикум Органосиликатные покрытия, клеи, герметики: учебное пособие. СПб.: Издательство СПбГТИ(ТУ), 2014. – 87 с.

250. Разработка новых органосиликатных покрытий с особыми адсорбционными и электрофизическими свойствами для работы энергетического оборудования в экстремальных условиях: Программа исследовательских испытаний экспериментальных образцов органосиликатных покрытий для повышения эффективности энергетического оборудования / рук. В.А. Жабрев; исполн. С.В. Чуппина [и др.]. Госконтракт № 16.516.11.6082. № госрегистрации 01201172968. Инв. № П-335-3. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2011. – 22 с.

251. *Карякина М.И.* Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1988. 272 с.

252. ГОСТ 15140-78. Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии.

253. ГОСТ 29318-92 (ИСО 4627-81). Материалы лакокрасочные. Оценка совместимости продукта с окрашиваемой поверхностью. Методы испытания

254. ГОСТ 9.407-2015. Межгосударственный стандарт. ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Метод оценки внешнего вида.

255. ГОСТ Р 51102-97. Покрытия полимерные защитные дезактивируемые. Общие технические требования.

256. ГОСТ 27890-88. Покрытия лакокрасочные защитные дезактивируемые. Метод определения адгезионной прочности нормальным отрывом.

257. ГОСТ 6806-73. Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности пленки при изгибе.

258. ГОСТ 27708-88. Материалы и покрытия полимерные защитные дезактивируемые. Метод определения дезактивируемости.

259. ГОСТ 9.403-80. ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей.

260. *Григорьев Г.А.* Термодинамика и кинетика смачивания и растекания: учебное пособие. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2008. 76 с.

261. *Пащенко А.А., Воронков М.Г., Михайленко Л.А., Круглицкая В.Я., Лаская Е.А.* Гидрофобизация. Киев.: Наукова думка, 1973. 237 с.

262. *Корягин С.И.* Экспериментальное исследование адгезии льда к металлу и полимерным покрытиям // Пластические массы. 1997. №.4. С. 16–18.

263. ГОСТ 9.401-91. ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов

264. ГОСТ 9.706-81. ЕСЗКС. Материалы полимерные. Методы испытаний на стойкость к радиационному старению.

265. ГОСТ 9.050-75 ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Методы лабораторных испытаний на устойчивость к воздействию плесневых грибов.

266. ГОСТ 9.048-89 ЕСЗКС. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов.
267. *Owens D.K., Wendt R.C.* Estimation of the Surface Free Energy of Polymers // Journal of Applied Polymer Science. 1969. V. 13. N. 8. P. 1741 – 1747.
268. *Чуптина С.В., Михайлиди М.М.* Применение нанотехнологий в органосиликатных материалах // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. №5. С. 785 – 788.
269. *Кинлок Э.* Адгезия и адгезивы. Наука и технология. М.: Мир, 1991, 484 с.
270. *Пивинский Ю.Э.* Реология дилатантных и тиксотропных систем. СПб.: РИО СПбГИ(ТУ), 2001. 174 с.
271. *Старостина И.А., Кустовский В.Я., Гаринов Р.М., Хузаханов Р.М., Стоянов О.В.* Влияние состава эпоксидных композиций на поверхностные, кислотно-основные и адгезионные характеристики покрытий // ЛКМ. 2006. №8. С. 34–39.
272. *Магомедов М.Н.* Размерные зависимости свойств нанокристаллов // наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. СПб.: Наука, 2005. С. 91–111.
273. *D. Oner, T.J. McCarthy.* Ultrahydrophobic surfaces. Effects of topography length scales on wettability // Langmuir. 2000. V. 16. No 13. P. 7777 – 7782.
274. *Жабров В.А., Чуптина С.В.* Процессы агрегации наночастиц при формировании и эксплуатации наноструктурированных органосиликатных покрытий // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 32. № 10. С. 37–41.
275. *Дайчик М.Л., Харитонов Н.П., Чекмарев М.А., Васильев А.А., Степанов К.Н.* Применение органосиликатных материалов в высокотемпературной тензометрии. Л.: Наука, 1972. 16 с.
276. *Тарасов Р.А.* Применение органосиликатных материалов в высокотемпературной тензометрии // Применение органосиликатных материалов и покрытий: Программа и тезисы докладов Научно-практического семинара 23 апреля 2002 г. СПб.: ИХС РАН, 2002. 28 с.
277. *Нехенди Е.Ю., Кротилов В.А., Худобин Ю.И., Тарасов Р.А.* Тензорезистор. Свидетельство на полезную модель РФ № 4818, МКИ G01В7/16 // БИ. 1997. №8. Оpubл. 16.08.97.
278. *Худобин Ю.И., Харитонов Н.П., Андреева Н.А. и др.* Высокотемпературный тензорезистор // Методы и средства тензометрии и их использование в народном хозяйстве. М., 1976. 36 с.
279. *Зингерман Ю.В., Шведов О.В.* Измерение потоков тепловых, надкадмиевых и быстрых нейтронов в реакторе ТВТ: Препринт ИТЭФ-67. М., 1974. 37 с.
280. *Аппен А.А.* Основные физико-химические принципы создания жаростойких неорганических покрытий // Жаростойкие покрытия. Л.-М.: Наука, 1965. С. 3 – 54.

281. *Аппен А.А.* Некоторые физико-химические и технологические аспекты получения обжиговых покрытий из расплавов и полурасплавов // Защитные высокотемпературные покрытия. Л.: Наука, 1972. С. 135–159.

282. *Иванов Э.А., Алексеева Г.Н., Гончаров А.Г.* Влияние насыщения металлической поверхности хромом, алюминием и бором на смачиваемость расплавом стекла // Стекло и керамика. 1967. №8. С. 19–20.

283. *Жабрев В.А.* Диффузионные процессы в стеклах и стеклообразующих расплавах. СПб.: ООП НИИХ СПбГУ, 98. 188 с.

284. *Жабрев В.А.* Описание многокомпонентной диффузии с точки зрения сопряжения и переключения потоков // Энциклопедия инженера химика. 2009. №12. С. 2–12.

285. *Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С.* Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М.: Наука, 1983. 239 с.

286. *Шульц М.М., Мазурин О.В.* Современные представления о строении стекол и их свойствах. Л.: Наука, 1988. 57 с.

287. *Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: Справочник в четырех томах, Л., 1973–1981, Т. 2. Т. 4.

288. *Волейник В.В.* Высокотемпературная электрохимия и физическая химия ванадия. Алма-Ата.: Наука, 1971. 159 с.

289. *Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.* Химические свойства неорганических веществ. М. Химия, 2000. 480 с.

290. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Константы неорганических веществ. М.: Дрофа, 2006. 685 с.

291. *Аппен А. А.* Химия стекла. Л.: Химия, 1974. 352 с.

292. Краткая химическая энциклопедия. Под ред. Кнунянц И. Л. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1961. 1262 с.

293. *Фотиев А.А., Глазырин М.П., Волков В.Л.* Исследования кислородных ванадиевых соединений. Свердловск: Труды института химии УФАН СССР. 1970. Вып. 22. 122 с.

294. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. Т. 1. М.: Химия, 1969. 518 с.

295. *Захарьевский М.С.* Кинетика и катализ. Л.: ЛГУ, 1968. 93 с.

296. *Чумаевский Н.А.* Колебательные спектры элементоорганических соединений элементов IVБ и VB групп. М.: Наука, 1971. 244 с.

297. *Лопков К.К., Ефремова Л.А., Бизюкова Н.М.* Спектры и хроматограммы элементоорганических соединений. Выпуск 2. ИК и УФ спектры силоксанов и силсанов. М.: Химия, 1976. 48 с.

300. *Стрелов К.К.* Изменения хризотил-асбеста при нагревании в интервале температур 500–1000 °С // Журнал прикладной химии. 1953. Т. 26. №10. С. 1091–1094.

302. *Пульц М.М.* Килотно-основная концепция оксидных расплавов и учение Д.И. Менделеева о стеклообразном состоянии // Физика и химия стекла. 1984. Т. 10. №2. 129 – 138.

303. *Schults M.* Thermodynamics of glassforming melts and glasses. XV Intern. Congr. On Glass. 1989. Vol. 1. P. 129–162.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>3</b>
-----------------------	----------

## **ГЛАВА 1**

### **Становление и развитие материаловедения**

<b>органосиликатных композиций.....</b>	<b>6</b>
1.1 Разработка физико-химических и технологических основ производства и применения органосиликатных композиций .....	6
1.2 Вопросы терминологии, классификации и обозначения органосиликатных композиций .....	7
1.3 Широкое применение ОСК различного назначения — основной итог 1970-х гг. ....	11
1.4 Об относительной целостности материаловедения ОСК 1980-х.....	13
1.5 Нормативно-технические документы на органосиликатные композиции.....	14

## **ГЛАВА 2**

### **Состав и свойства органосиликатных композиций и материалов .....**

2.1 Пленкообразователи .....	20
2.2 Пигменты и наполнители.....	26
2.3 Смесевые пленкообразователи.....	32
2.4 Функциональные добавки .....	33
2.5 Растворители и разбавители .....	34
2.6 Свойства органосиликатных покрытий, клеев, герметиков.....	37

## **ГЛАВА 3**

### **Роль межфазных взаимодействий**

### **и поверхностных явлений в технологии ОСК.....**

3.1 О механохимической обработке полиорганосилоксанов и слоистых силикатов.....	41
3.2 О поверхностном слое и роли поверхностных явлений .....	45
3.3 Адсорбционный аспект взаимодействия.....	47
3.4 О механохимических твердофазных процессах .....	48
3.5 Особенности взаимодействий в системе полиорганосилоксан — силикат — неорганический пигмент .....	50



## **ГЛАВА 4**

<b>Процессы формирования органосиликатных покрытий, клеевых соединений, герметизирующих слоев .....</b>	<b>52</b>
4.1 Нанесение органосиликатных материалов .....	52
4.2 Подготовка поверхности под нанесение .....	53
4.3 Отверждение органосиликатных материалов .....	55

## **ГЛАВА 5**

<b>Процессы старения органосиликатных материалов.....</b>	<b>63</b>
5.1 О старении органосиликатных материалов в интервале температур до 300–400 °С .....	63
5.2 О высокотемпературном режиме старения органосиликатных материалов .....	64
5.3 О роли силикатов и пигментов при воздействии высоких температур .....	67
5.4 О старении органосиликатных материалов при воздействии радиационного фактора .....	73
5.5 О старении органосиликатных материалов при отрицательных температурах.....	79

## **ГЛАВА 6**

<b>О долговечности органосиликатных материалов .....</b>	<b>81</b>
6.1 О сроках службы.....	81
6.2 О методиках оценки долговечности органосиликатных материалов, эксплуатирующихся в экстремальных условиях.....	83

## **ГЛАВА 7**

<b>Формирование органосиликатных покрытий с заданными энергетическими характеристиками поверхности .....</b>	<b>89</b>
7.1 Влияние химической природы отвердителей и температуры.....	91
7.2 Влияние структурно-механических свойств органосиликатных суспензий с введенным отвердителем на энергетические характеристики покрытия .....	97
7.3 Влияние наноразмерных углеродных модификаторов.....	106

## **ГЛАВА 8**

<b>Органосиликатные антиобледенительные градиентные покрытия .....</b>	<b>110</b>
--	------------

## **ГЛАВА 9**

### **Химические реакции на межфазных границах**

#### **в процессе формирования и старения температуроустойчивых**

#### **органосиликатных материалов ..... 117**

9.1 Температуроустойчивые органосиликатные материалы для высокотемпературной тензометрии ..... 118

9.2 Физико-химические аспекты выбора компонентов для рецептур высокотемпературных органосиликатных композиций ..... 124

9.3 Процессы, происходящие в высокотемпературных композициях при нагревании ..... 131

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... 152**

#### **СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ..... 156**

**Научное издание**

Чуппина Светлана Викторовна  
Жабрев Валентин Александрович

# **Органосиликатные материалы**

Оригинал-макет: Сысоев Алексей  
Обложка: Аверьянова Ольга

Издательство «Литео»  
195267, Санкт-Петербург, ул. Ушинского, д. 23 кор. 2, офис 58  
Формат 140х200 мм. Бумага офсетная.  
Гарнитура «Peterburg». Печать офсетная. Усл. печ. л. 8,5.