

## МЕТОДЫ ПИГМЕНТИРОВАНИЯ ПОЛИСИЛОКСАНОВОЙ СМОЛЫ И ЖАРОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ИХ ОСНОВЕ

И.П. Кажуро, В.Д. Кошевар, В.Г. Шкадрецова

Ирина Павловна Кажуро\*, Василий Дмитриевич Кошевар, Валентина Георгиевна Шкадрецова  
Лаборатория химии лакокрасочных и вяжущих материалов, Институт общей и неорганической химии  
НАН Беларуси, ул. Сурганова, 9/1, Минск, Республика Беларусь, 220072  
E-mail: kair\_770@mail.ru\*, koshevar@igic.bas-net.by, shvg@igic.bas-net.by

*Исследовано влияние типа диспергирующего устройства и технологических режимов диспергирования целевых промышленных порошков в растворах полиметилсилоксановой смолы на физико-химические свойства получаемых композиций и покрытий на их основе. Контроль за процессом диспергирования и качеством покрытий осуществляли с применением методов вискозиметрии, гриндо- и адгезиометрии, дифференциально-термического анализа и др. Измеряли также твердость, ударную вязкость и устойчивость покрытия к действию агрессивных жидкостей и высоких температур. Установлено, что процесс диспергирования с применением бисерной мельницы менее эффективен, чем перемешивание в диссольтере, из-за сильного пенообразования, которое устраняется введением пеногасителей, но использование последних значительно снижает термостойкость покрытий. Наиболее существенное влияние на качество композиции и формируемых покрытий оказывает химическая природа ингредиентов, концентрационный фактор, реология композиций, а также толщина образующихся пленок. Формирующиеся в исследуемых композициях коагуляционные структуры обладают невысокой прочностью и при относительно небольших скоростях сдвига системы текут как ньютоновские жидкости, что свидетельствует об их хороших пленкообразующих свойствах. Разработана рецептура жаростойкой краски и проведены ее успешные испытания на соответствие техническим требованиям, предъявляемым к декоративно-защитным лакокрасочным материалам. Краска рекомендована для нанесения термостойких антикоррозионных покрытий на выхлопные устройства автомобилей, термопечей, наружных поверхностей дымоходов, нагревателей, подвергающихся воздействию температур в области 500-600 °С.*

**Ключевые слова:** полиорганосилоксановая смола, термостойкая краска, режимы диспергирования

## METHODS OF PIGMENTATION OF POLYSILOXANE RESIN AND HEAT-RESISTANT COATINGS ON THEIR BASIS

I.P. Kazhuro, V.D. Koshevar, V.G. Shkadretsova

Irina P. Kazhuro\*, Vasilij D. Koshevar, Valentina G. Shkadretsova  
Laboratory of Chemistry of Coating and Binding Materials, Institute of General and Inorganic Chemistry  
of the NAS of Belarus, Surganov st., 9/1, Minsk, 220078, Belarus  
E-mail: kair\_770@mail.ru\*, koshevar@igic.bas-net.by, shvg@igic.bas-net.by

*The purpose of the work is carrying out the comparative analysis of methods of receiving compositions on the basis of organic silicon resin for creation of a heat-resistant coating and a research of their physical, chemical and serviceability properties. The method of a dispersion and influence of a dispersing agent and fillers on process of production and properties of heat-resistant*

*paint on the basis of polyorganosiloxane resin was established. The grinding was carried out in two modes: dispersing mixer and beaded mixing. The mode of a beaded mill gives the increased lathering. It is established that adhesion of a film of paint to steel considerably worsens at a high thickness of a coating. Introduction of a disperser minimizes dependences of adhesion on coating thickness. Dependence of adhesion on the maintenance of an aluminum powder in composition and thickness of coating was established. Selection of components for composition of heat-resistant paint is experimentally reasonable and its compounding is developed. The carried-out assessment of properties of composition of paint and coating on its basis indicates compliance of their main serviceability properties. The received coating composition conforms to requirement for heat-resistant paint. The composition is recommended for applying heat-resistant anticorrosion coatings to the exhaust devices of cars, thermo-furnaces, external surfaces of chimneys, heaters exposed to temperatures in the range of 500-600 °C. properties. The received coating composition conforms to requirement for heat-resistant paint.*

**Key words:** polyorganosiloxane resin, heat-resistant paint, dispersion method

**Для цитирования:**

Кажуро И.П., Кошевар В.Д., Шкадретова В.Г. Методы пигментирования полисилоксановой смолы и жаростойкие покрытия на их основе. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 3. С. 77–82

**For citation:**

Kazhuro I.P., Koshevar V.D., Shkadretsova V.G. Methods of pigmentation of polysiloxane resin and heat-resistant coatings on their basis. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 3. P. 77–82

**ВВЕДЕНИЕ**

Термостойкие материалы на основе силиконовых смол требуют дальнейшего усовершенствования в направлении повышения их защитного индекса, сохранения его значения на данном уровне более длительное время. В ряде случаев это может быть достигнуто простым смешением при температуре окружающей среды растворов или дисперсий кремнийорганических смол (КО-смол) с другими пленкообразователями, сополимеризацией их с другими полимерами (алкидными, полиэфирными, эпоксидными, фенольными, акриловыми и т.п.) [1-3]. В значительной степени многие физико-химические характеристики будущего КО-покрытия определяются тщательным подбором необходимых пигментов и наполнителей (этот вопрос решается индивидуально для каждого конкретного случая в зависимости от целей использования покрытия). Однако, при разработке материала необходимо учитывать, что в пигментированных композициях наблюдаются высокие внутренние напряжения при значительных колебаниях температур, которые приводят в процессе эксплуатации к разрушению (растрескиванию) покрытия. Устранение этого нежелательного явления можно осуществить введением специальных малых добавок как неорганической, так и органической природы.

Несмотря на значительный успех в разработке термостойких защитных систем на основе

КО-смол, не весь их ассортимент отвечает современным требованиям. Актуальной задачей является разработка лакокрасочных материалов с высокой скоростью формирования покрытий с использованием этих систем по энергосберегающей технологии (при комнатных температурах), а также увеличение сроков эксплуатации их в высокотемпературном режиме в агрессивных средах [3,4].

Целью настоящей работы является проведение сравнительного анализа методов получения композиций на основе кремнийорганической смолы для создания жаростойкого покрытия ускоренной сушки при низких температурах и исследование их физико-химических и эксплуатационных свойств.

**МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Отработку технологии изготовления составов осуществляли с применением следующих ингредиентов: смолы марки «Silikophen P 50 X» (производства «Evonik Industries AG», Германия), представляющей собой раствор метилфенилполисилоксана в ксилоле с вязкостью 30 мПа·с, наполнителей микротальк и микрослюда (ЗАО «Геоком»), загущающих агентов аэросил 380 (Россия) и HDK H13L («Wacker», Германия), бентонита Viskogel ED («BENTEG»), пигмента (алюминиевая пудра марки ПА-1 (ГОСТ 5494), диспергатора «Disperbyk 163», растворителей (ксилол, сольвент).

Композиции получали путем смешивания выбранных ингредиентов на лабораторной установке ЛДУ-МПП (Россия), работающей в режимах

диссольвера и бисерной мельницы с различными временами воздействия.

Термографические исследования проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG при скорости подъема температуры 0,5 °С/мин в атмосфере воздуха в интервале температур 20-1000 °С.

Динамическую (эффективную) вязкость систем определяли при температуре (20±0,5) °С на реометре «Physika MCR 101» с воздушными подшипниками (Anton Paar, Австрия) с программным обеспечением «Rheoplus» при использовании системы пластина-пластина с зазором между пластинами 0,05 мм. Измерение производили в стационарном режиме в области скоростей деформации сдвига 0,1-300 с<sup>-1</sup>, охватывающей диапазоны гидродинамического воздействия, испытываемого системами при хранении (гравитационные силы), транспортировке (0,1-5,0) с<sup>-1</sup> и перемешивании в ламинарном режиме (10-300) с<sup>-1</sup>.

Вязкость композиций определяли с помощью вискозиметра ВЗ-4 по ГОСТ 8420-74.

Качество диспергирования и наполнения смолы (степень перетира) контролировали с помощью гриндометра "Клин" по ГОСТ 6589-74. Время высыхания покрытия изучали по ГОСТ 19007-73. Адгезию получаемого с использованием наполненной полисилоксановой смолы покрытия к основанию определяли по ГОСТ 15140-78. Твердость покрытия измеряли с помощью маятникового прибора по ГОСТ 5233-89. Прочность покрытия при ударе – по ГОСТ 4765-73. Стойкость к статическому воздействию жидкостей изучали по ГОСТ 9.403-80. Термостойкость покрытия определяли по ГОСТ 9.406-84.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основной, наиболее сложной и энергоемкой стадией получения пигментированных композиций является диспергирование пигментов и наполнителей в среде пленкообразователя. Выбор типа оборудования для диспергирования и установление оптимального режима его работы требует знания сложных физико-химических процессов, протекающих при проведении диспергирования. Выбор диспергатора определяется не только видом получаемого материала, но и химическим строением диспергируемых пигментов и наполнителей, их морфологией. Предпочтительной особенностью машин, применяемых для диспергирования пигментов и наполнителей в пленкообразователях, является свободное движение в них рабочих тел. Технологический процесс получения пигментированной композиции в проводимом в данной работе эксперименте включал:

- предварительное перемешивание в течение различного времени в режиме диссольвера или бисерной мельницы вводимых пигментов и наполнителей в дисперсионной среде, состоящей из растворителя и небольшого количества применяемого пленкообразователя (смолы) при различных скоростях вращения вала и рабочих тел при температуре 20 °С (стадия 1);

- введение оставшегося расчетного количества пленкообразователя и повторного перемешивания в различных режимах (стадия 2).

Вначале была изучена возможность изготовления пасты (стадия 1) с использованием диспергирующей установки различными способами: а) в режиме диссольвера (скорость вращения вала 500, 1000 и 2000 об/мин); б) в режиме бисерной мельницы (скорость вращения – 200, 300 и 500 об/мин с применением в качестве мелющих тел стеклянных шариков диаметром 4 мм). Все остальные параметры технологического процесса (концентрации, последовательность введения компонентов, время диспергирования) фиксировали. В качестве контролируемого выбран показатель степени перетира минеральной части.

Результаты исследования приведены в табл. 1.

**Таблица 1**

**Степень перетира пасты при получении ее различными способами с применением модельного состава**  
**Table 1. The degree of grinding of paste at its receiving with various ways with use of model structure**

Контролируемый показатель	Скорость вращения вала, об/мин					
	диссольверной мешалки			Бисерной мешалки		
	500	1000	2000	200	300	500
Степень перетира, мкм	60	30	30	70	50	45

Изготовление пасты в режиме бисерной мельницы (стадия 1) сопровождалось повышенным пенообразованием. При этом пена была стабильна в течение длительного времени (более 7 сут). Введение же дополнительных компонентов органической природы, в частности, пеногасителей, подавляющих пенообразование, как оказалось, крайне нежелательно, так как в последствии при термообработке полученных покрытий органическая часть его выгорает, что негативно сказывается на целостности и конечных эксплуатационных свойствах покрытия.

Из табл. 1 следует, что режим диспергирования в диссольвере позволяет достигать степени перетира 30 мкм, при незначительном пенообразо-

вании. Так как степень перетира при скорости вращения вала 1000 и 2000 об/мин не изменяется, а количество потребляемой энергии и износ оборудования увеличивается пропорционально повышению скорости вращения, то в дальнейшем пасту получали в диссольвере со скоростью вращения 1000 об/мин.

Высокое пенообразование (наличие многочисленных пузырьков воздуха) снижает эффективность контакта рабочих тел (шариков) бисерной мельницы с агрегатами частиц пигмента или наполнителя (уменьшается напряжение сдвига и удара). Использование обоих этих режимов последовательно, по-видимому, по этой же причине не давало ощутимого положительного результата.

На рис. 1 представлены результаты получения пасты с заданной скоростью вращения фрезы и различным временем диспергирования. Из рисунка следует, что степень перетира (СП) уменьшается с увеличением времени обработки ( $t$ ). При 30 мин диспергирования достигается минимальное значение этого параметра (25-30 мкм). Дальнейшее увеличение времени диспергирования не приводит к уменьшению размеров частиц.

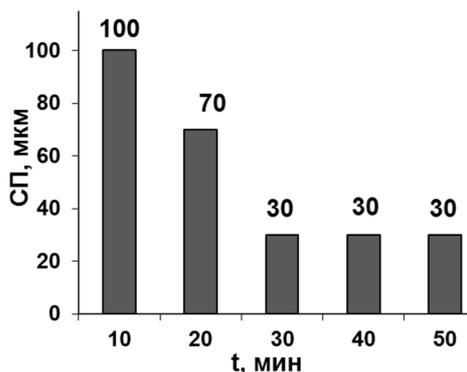


Рис. 1. Зависимость степени перетира от времени диспергирования

Fig. 1. The dependence of degree of grinding on dispersing time

Таким образом, оптимальное время диспергирования при получении состава пасты с применением диссольвера при скорости вращения мешалки 1000 об/мин составляет 30 мин.

В соответствии с рекомендациями производителя при пигментировании полисилоксановых смол возможно использование различных растворителей, в частности, сольвента, толуола, ксилола и т.д. Поскольку целью работы являлось создание покрытий ускоренной сушки при температуре 20 °С, был проведен ряд экспериментов и определено оптимальное суммарное количество и соотношение растворителей ксилол-сольвент (1,5:1) для дости-

жения времени высыхания 15-20 мин. Установлено, что повышение концентрации сольвента удлиняет время сушки, и при этом снижается твердость покрытия.

Эффективность диспергирования наполнителей (аэросил 380, аэросил 13L, слюда, тальк), качество формируемого покрытия и способы его нанесения существенно зависят также от реологических свойств композиций (рис. 2).

Из рис. 2 следует, что существенного различия вида реологических кривых не наблюдается. Композиции с увеличением скорости сдвига ведут себя как вязкопластичные жидкообразные системы с небольшими статическими пределами текучести,  $P_{к1}$  (ползучести), равными соответственно 0,5 и 2,0 Па. После достижения скорости сдвига  $50 \text{ с}^{-1}$  течение их начинает носить характер, близкий к ньютоновскому. Несколько более заметное влияние на реологическое поведение наполненной смолы оказывают порошки пластинчатой формы слюды и талька (рис. 2, кр. 2 и 3 соответственно).

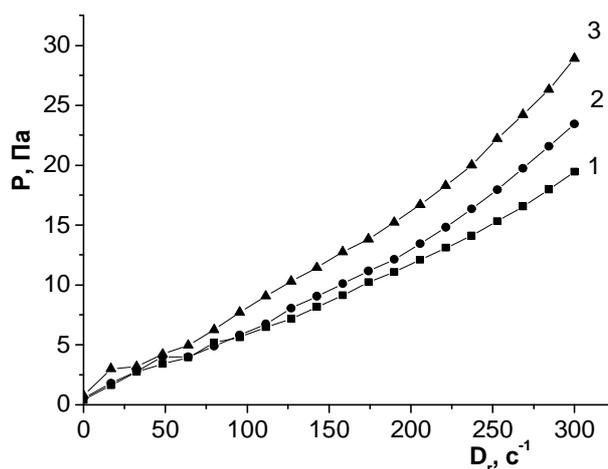


Рис. 2. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига составов: 1 - Аэросил 380 и слюда; 2 - аэросил HDK 13L и слюда; 3 - аэросил HDK 13L и тальк

Fig. 2. The dependence of shear stress on the shearing rate of compositions: 1 - Aerosil 380 and mica; 2 - aerosil HDK 13L and mica; 3 - aerosil HDK 13L and talcture

Так как образующиеся коагуляционные структуры в данных композициях обладают невысокой прочностью и при относительно небольших скоростях сдвига текут как ньютоновские жидкости, то это свидетельствует о хороших пленкообразующих свойствах композиций, достигаемых при небольших сдвиговых усилиях. В таких средах облегчается диспергирование порошков и улучшается растекание композиций по поверхностям при различных способах их нанесения.

Для определения влияния концентрации пигмента (алюминиевой пудры) на физико-химические и технологические свойства краски были

приготовлены составы, в которых содержание алюминиевой пудры изменялось от 15 до 30 масс. %. Оценку влияния данного фактора осуществляли по изменениям твердости покрытия, адгезии его к стали марки 08кп. Установлено, что максимальная твердость покрытия достигается уже через 1 сут после нанесения и составляет 0,25-0,29 отн. ед. Адгезия получаемых покрытий к металлическому основанию слабо зависит от содержания пигмента (табл. 2), но заметно снижается с увеличением толщины покрытий. Такой же характер зависимости от толщины покрытий наблюдали и для ударной вязкости.

Было обнаружено также, что увеличение содержания алюминиевой пудры приводит к улучшению термостойкости полученных покрытий. Это объясняется дополнительным химическим взаимодействием гидроксильных групп полиорганосилоксана с алюминием с образованием полиорганосилоксанов. Кроме того, чешуйчатые частицы алюминиевой пудры способны отражать УФ и ИК излучения, что может замедлять старение пленок.

Таблица 2

Адгезия покрытий в зависимости от концентрации пигментов и толщины  
Table 2. The adhesion of coatings depending on a concentration of pigments and thickness

Индекс состава	Содержание пигмента, мас. %	Толщина, мкм	Адгезия балл
А-1	15	20	0-1
		30	2-3
		50	4-5
А-2	20	20	0-1
		30	2-3
		50	4-5
А-3	25	20	0-1
		30	3-4
		50	4-5
А-4	30	20	0-1
		30	3-4
		50	4-5

Необходимо отметить, однако, что недостаточная толщина покрытий, как правило, снижает их барьерные свойства, являющиеся одним из определяющих факторов защитных свойств покрытий против воздействия агрессивных сред [5]. В ряде случаев поэтому необходимо получать покрытия с толщиной, большей чем 20 мкм. Это было достигнуто нами за счет введения в системы диспергатора Disperbyk 163, выполняющего одновременно роль смачивателя пигмента и агента, повышающего степень растекания их по подложке. Так,

при введении диспергатора Disperbyk 163 (в количестве 3 масс. % на рецептуру) минимизируется зависимость адгезии (А) от толщины слоя (ПК): она улучшается с 4 до 0 баллов для покрытия толщиной 30 мкм и с 6 до 3 баллов для покрытия толщиной 60 мкм (рис. 3).

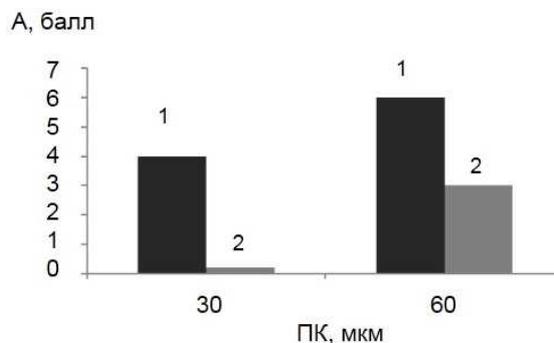


Рис. 3. Влияние диспергатора и толщины покрытия на адгезию к стальной подложке: 1 – покрытие с диспергатором Disperbyk 163; 2 – без диспергатора

Fig. 3. The influence of a disperser and thickness of a coating on adhesion to a steel substrate: 1 – coating with dispersant Disperbyk 163; 2 – coating without dispersant

Таблица 3

Свойства покрытий на основе оптимизированного жаростойкого состава  
Table 3. Properties of coatings on the basis of the optimized heat-resistant structure

Наименование показателей	Полученные показатели	Метод испытаний
Время высыхания до степени 3, при 20 °С, мин	20	ГОСТ 19007-73
Степень перетира, мкм	30	ГОСТ 65-89-74
Адгезия покрытия к основанию, баллы	0-1	ГОСТ 15140-78
Твердость покрытия по ТМЛ, отн.ед.	0,2	ГОСТ 5233-89
Прочность покрытия при ударе по прибору У-1, при 20 °С, см, после термообработки при 450-500 °С, 3 ч	40	ГОСТ 4765-73
	35	
Стойкость к статич. воздействию воды при 20 °С, ч	300	ГОСТ 9.403-80
Стойкость к статич. воздействию машинного масла, ч	140	ГОСТ 9.403-80
Стойкость к раствору 3% хлористого натрия, ч	100	ГОСТ 9.403-80

Таким образом, проведенные исследования по влиянию способов и режимов диспергирования пигментированных полисилоксановых смол и установлению зависимости основных физико-механических свойств получаемых покрытий от количественного и качественного состава позволили

разработать рецептуру жаростойкой краски, свойства которой представлены в табл. 3. Из таблицы следует, что разработанная краска соответствует техническим требованиям, предъявляемым к термостойким краскам.

#### ВЫВОДЫ

Исследованы способы и режимы пигментирования полисилоксановой смолы при введении в ее состав различных минеральных порошков с использованием диссольвера и бисерной мельницы. Показано, что процесс диспергирования таких систем на бисерной мельнице менее эффективен по сравнению с проведением его на диссольвере из-за обильного пенообразования.

Установлены зависимости стойкости к удару и адгезии покрытий, их термостойкости от качественного и количественного содержания ингредиентов. Выявлено, что наибольшее влияние на данные характеристики покрытий оказывают соотношение концентраций растворителей, концентрация пигмента, природа и содержание наполнителей, а также толщина покрытий.

Экспериментально обоснован подбор ингредиентов для состава жаростойкой краски и разработана ее рецептура. Проведенная оценка свойств композиции краски и покрытий на ее основе указывает на соответствие их основных эксплуатационных свойств техническим требованиям, предъявляемым к лакокрасочным материалам специального назначения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Каверинский В.С.** Лакокрасочные материалы стойкие к действию высоких температур, и компоненты для их производства. *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2010. № 10. С. 8-13.
2. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. Под ред. У. Цорлля. М.: ООО "Пэйнт-Медиа". 2015. 548 с.
3. **Беклемышев В.И., Махонин И.И., Бондарчук Б.В.** Пат. 2400509 Россия. МПК C09D183/04. Состав краски с термо-, огнезащитными свойствами. № 2010144636/05; заявл. 02.11.2010; опубл. 27.02.2012.
4. **Натейкина Л.И., Эндюшкин В.П., Стулова Н.Н.** Пат. 2400529 Россия. МПК C09D183/04, C09D167/08, C09D5/08. Композиция для термостойкого антикоррозионного цветного покрытия. № 2005113654/04; заявл. 04.05.2005; опубл. 20.10.2006.
5. **Яковлев А.Д., Яковлев С.А.** Лакокрасочные покрытия функционального назначения. СПб.: Химиздат. 2016. 272 с.

#### REFERENCES

1. **Kaverinsky V.S.** High temperature resistant coatings and components for their manufacture. *Lakokrasoch. Mater. I Ikh Primenen.* 2010. N 10. P. 8-13 (in Russian).
2. European guidelines for paint and coating materials and coatings. Ed. by U. Zorll. M.: Ltd. Paint Media. 2015. 548 p.
3. **Beklemyshev V.I., Makhonin I.I., Bondarchuk B.V.** RF patent № 2400509. Int.Cl. C09D183/04. Composition of paint with thermo - fireproof properties. N 2010144636/05; application 02.11.2010; publication 27.02.2012 (in Russian).
4. **Nateykina L.I., Endyuskin V.P., Stulova N.N.** RF patent № 2400529. Int.Cl. C09D183/04, C09D167/08, C09D5/08. Composition for a heat-resistant antirust colored finish. N 2005113654/04; application 04.05.2005; publication 20.10.2006 (in Russian).
5. **Yakovlev A.D., Yakovlev S.A.** Paintwork coatings of a functional purpose. SPb.: Khimizdat. 2016. 272 p. (in Russian).

*Поступила в редакцию 25.09.2017  
Принята к опубликованию 11.01.2018*

*Received 25.09.2017  
Accepted 11.01.2018*