

УДК 667.6: 544.722.3

АТМОСФЕРОСТОЙКИЕ ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ С УЛУЧШЕННЫМИ ПОКАЗАТЕЛЯМИ ВОДОСТОЙКОСТИ

© 2024 г. Л. Н. Красильникова¹, Я. А. Хамидулин^{1, *}, В. И. Вошиков¹,
Е. Д. Васильева², А. К. Кычкин², Чи Ван Нгуен³, А. М. Николаев¹, Ю. Е. Горшкова^{4, 5},
О. А. Шилова^{1, 6, **}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

²Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, Якутск, Россия

³Приморское отделение Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского
и технологического центра, Нячанг, Вьетнам

⁴Объединенный институт ядерных исследований, Московская область, Дубна, Россия

⁵Институт физики, Казанский федеральный университет, Казань, Россия

⁶Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: yarikh2001@mail.ru

**e-mail: olgashilova@bk.ru

Поступила в редакцию 17.06.2024 г.

После доработки 21.07.2024 г.

Принята к публикации 22.07.2024 г.

В настоящее время для изготовления различных элементов конструкций успешно используются композиты на основе стекловолокна и эпоксидной смолы. Подобные конструкции нередко должны эксплуатироваться в экстремальных условиях как Крайнего Севера, так и тропиков, которые оказывают разрушительное воздействие на материал, способствуя деградации его свойств. При этом важной характеристикой материалов является их водостойкость. Одним из способов защиты является использование органосиликатных покрытий (ОСП), получаемых на основе кремнийорганических лаков и высокодисперсных гидросиликатов. В статье представлены результаты лабораторных исследований и натурных испытаний, проведенных в районах с очень холодным, а также тропическим саванным и субэкваториальным климатом, композитных и металлических материалов, защищенных ОСП. Объектами исследований были ОСП, полученные на основе связующего — лака КО-921, модифицированного для улучшения атмосферостойкости, в первую очередь, влагостойкости, полидиметилсилоксаном и эпоксидной смолой. Прослежена зависимость водопоглощения, угла смачивания и твердости ОСП от состава полимерных связующих; выявлены оптимальные концентрации этих прекурсоров. Результаты натурных испытаний показали, что разработанные ОСП сохраняют свои водоотталкивающие свойства при длительной экспозиции в разных климатических условиях, что подтверждает их пригодность для защиты различных материалов как в условиях тропиков, так и Крайнего Севера.

Ключевые слова: композитные материалы, органосиликатные покрытия, полидиметилсилоксан, эпоксидная смола, смачивание, водопоглощение, климатические испытания

DOI: 10.31857/S0023291224050071 **EDN:** AASHBM

ВВЕДЕНИЕ

Композитные материалы на основе стекловолокна и эпоксидной смолы находят все большее применение в изделиях и конструкциях для аэрокосмической техники, судостроения, автомобильной и строительной промышленности [1]. На свойства этих материалов доминирующее влияние оказывает выбор

составляющих — химического состава стекловолокна, типа плетения стеклоткани, природы связующего (например, эпоксидной смолы) и отвердителя [2–4]. Однако при использовании подобных композитных материалов возникают проблемы, как высокое влаго- и водопоглощение, в том числе способствующие ухудшению эксплуатационных характеристик изготавливаемых изделий [5].

Одним из решений по улучшению эксплуатационных характеристик композитных материалов может быть их пропитка или создание на их поверхности защитных функциональных слоев, придающих этим материалам новые полезные свойства, такие как термостойкость, противодействие накоплению статического электричества, антиобледенительные, водоотталкивающие. Комплексом перечисленных полезных свойств могут обладать органосилоксановые покрытия (ОСП), получаемые из композиций на основе кремнийорганических лаков и высокодисперсных наполнителей (минералы и тугоплавкие оксиды) [6]. Однако эти покрытия, как правило, не обладают стойкостью к постоянному контакту с водой. Улучшение их водо- и влагостойкости достигается введением в пленкообразователь специально синтезированных аддуктов на основе кремнийорганических соединений и эпоксидных смол [7]. Для удешевления и упрощения технологического процесса можно использовать смеси кремнийорганических лаков с добавкой эпоксидной смолы [8, 9] или других полимерных, в том числе кремнийорганических модифицирующих добавок.

Например, для придания ОСП антиобледенительных свойств в состав ОСП вводят полидиметилсилоксан (ПДМС), в результате чего получают ОСП с градиентной структурой, где поверхность обогащена полимером с линейной структурой (ПДМС), а за адгезию с подложкой отвечает лак КО-921 [10]. Принцип действия основан на их термодинамической несовместимости с пленкообразователем (органосилоксаном разветвленного строения), вследствие чего происходит их миграция к поверхности материала. Этот эффект обеспечивает образование защитного гидрофобного и скользящего слоя на поверхности покрытия [11].

Степень гидрофобности поверхности зависит как от рельефа поверхности, так и от ее химического состава. Основным параметром, который придает покрытию антиобледенительные и водоотталкивающие свойства, является его смачиваемость, характеризующаяся контактным углом и поверхностной энергией [12]. Сила адгезии льда к поверхности тем ниже, чем меньше площадь соприкосновения капли воды с поверхностью [13]. Чем меньше контакт воды с защищаемым композитным материалом, тем меньше влага будет проникать в структуру материала. Как следствие, предотвращается его разрушение изнутри из-за расклинивающего эффекта при кристаллизации воды. Кроме того, под воздействием сорбированной влаги может происходить

пластификация связующего, гидролиз функциональных групп, образование дополнительных двойных и тройных связей, сшивка полимерных волокон и т. п. [14]. Таким образом, при разработке покрытия, предназначенного для эксплуатации в условиях высокой влажности, необходимо уделять особое внимание повышению его гидрофобности, в том числе, обеспечивая ее путем введения специальных модифицирующих добавок.

Помимо вышеперечисленного, актуальной задачей при разработке защитного покрытия является обеспечение его атмосферостойкости к экстремальным климатическим условиям — низкая или, наоборот, высокая температура, обильные осадки, высокая интенсивность солнечной радиации, в частности УФ-излучения. Под воздействием неблагоприятных погодных факторов происходит старение полимерной матрицы (появление пузырей, отслаиваний, точек коррозии) и выцветание пигментов, что, в свою очередь, может стать причиной ухудшения защитных свойств покрытий и возникновения коррозии, биокоррозии или деструкции и деградации свойств защищаемого материала [15].

В [15–19] описано влияние природного электромагнитного излучения на целостность ОСП и сохранение ими декоративных (цвет и блеск) и защитных свойств на основании проведенных натурных испытаний в условиях тропического саванного и субэкваториального климата.

Воздействие экстремальных условий очень холодного климата на полимерные материалы описано в [20–23]. Отмечается, что в процессе эксплуатации материалы подвергаются изменению линейного профиля поверхности, увеличению открытой пористости, становятся чувствительны к деструкции поверхностного слоя пластиков. В связи с этим необходимо осуществлять защиту их поверхности. В [12, 24, 25] описывается опыт разработки антиобледенительных покрытий, а также деструкция материала покрытий под воздействием условий очень холодного климата. В данной статье основное внимание будет сосредоточено на получении и свойствах ОСП.

Цель данной работы заключается в создании и исследовании водостойкого ОСП, сохраняющего свои эксплуатационные свойства в экстремальных климатических условиях Крайнего Севера и тропиков, предназначенного для защиты конструктивных материалов, в первую очередь композитных материалов стеклопластика.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение органосиликатных композиций и защитных покрытий на их основе

В качестве основного пленкообразователя при разработке водостойкого гидрофобного ОСП был взят лак КО-921 (производство ПАО “Химпром”, ГОСТ 16508), представляющий собой раствор (фенилсилсесквиоксан)–(диметилсилоксан) сополимера в толуоле.

Для образования структуры покрытия и придания покрытию барьерного механизма защиты был использован наполнитель – гидросиликат тальк (ТУ 08.99.29-001-82952931-2021). Пигментные качества, стойкость к УФ-излучению и хорошую укрывистость обеспечивал оксид титана (рутил) (ГОСТ 9808), который является термостойким и отлично смачивается кремнийорганическими лаками.

С целью придания покрытию низкой поверхностной энергии, гидрофобности и низкого водопоглощения, органосиликатная композиция (ОСК) была модифицирована синтетическим силоксановым термоморозостойким низкомолекулярным каучуком СКТН марки А (ТУ 2294-002-00152000-96) на основе полидиметилсилоксана (ПДМС), в разных соотношениях со связующим (0, 5, 10, 17 масс. %).

Для улучшения водостойкости ОСП были апробированы модельные органосиликатные композиции на основе лака КО-921 и ПДМС (17 масс. %), в которые была введена эпоксидная диановая смола YD-128 (производство KUKDO Chemical Co. Ltd.), в разной концентрации (20, 50, 60 масс. %). Для отверждения эпоксидной смолы в ОСК вводился отвердитель – Джеффамин Т-403 (полиоксипропиленамин) (производство АО “ХИМЭКС Лимитед”).

Получение ОСК осуществлялось путем механохимической обработки связующих, наполнителя и пигмента, а также модифицирующих добавок в шаровой мельнице в течение 48 часов. Для формирования покрытий в режиме холодного отверждения в композицию предварительно были внесены отвердитель – АГМ-9 (аминопропилтриэтоксисилан) или тетрабутоксититан (ТБТ). Нанесение покрытий осуществлялось методом пневматического распыления. Время выдержки до начала испытаний – 7 суток.

Для нанесения покрытий были использованы подложки из стеклопластика на основе

стекловолокна и эпоксидного связующего ЭД-20, изготовленные согласно РТП-СП2-20994511-1999Т [26]. Лабораторные испытания покрытий также проводились на подложках-свидетелях из стекла и алюминия (физико-технические свойства) и стали 08пс (натурные испытания в тропическом климате) в соответствии с требованиями ГОСТ 8832.

Исследование морфологии поверхности ОСП

Исследование морфологии поверхности ОСП проводилось методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) при 150-кратном увеличении на приборе SS-66 в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова; и атомно-силовой микроскопии (АСМ) – в лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований (Дубна); изображения топологии поверхности покрытий были получены на сканирующем зондовом микроскопе NTEGRA (NT-MDT Spectrum Instruments, Зеленоград, Россия), в полуконтактном режиме со скоростью сканирования 0.3–0.5 Гц. Обработка изображений проводилась с помощью программного обеспечения NT-MDT Spectrum Instruments Image Analysis P9.

Оценка физико-технических свойств ОСП

Оценка физико-технических свойств ОСП проводилась по соответствующим ГОСТ и методикам на подложках-свидетелях. Адгезия измерялась по методу решетчатого надреза (ГОСТ 31149-2013). Относительная твердость исследовалась на приборе ТМЛ 2124 с маятником Кенига (ГОСТ 52166), позволяющим оценивать покрытия с низким коэффициентом трения, к которым относится исследуемый органосиликатный материал.

Водопоглощение ОСП оценивалось по разнице массы исследуемого материала до испытания и спустя 1 сутки после погружения в воду (ГОСТ 21513-76).

Краевой угол измерялся гониометром с подключенной к нему компьютерной программой Drop Shape в лабораторных условиях.

Натурные испытания в очень холодном климате

Натурные испытания в очень холодном климате проводились на территории климатической станции Института физико-технических проблем Севера СО РАН (г. Якутск, республика Саха (Якутия)). Экспонировались образцы с покрытием

на подложках из стекло- и углепластиков. Срок экспозиции составил 8 месяцев.

Оценка защитных свойств проводилась при периодическом визуальном осмотре и фотосъемке покрытий по наличию видимых дефектов поверхности в процессе натурных испытаний.

Натурные испытания в условиях тропиков

Натурные испытания в условиях тропиков проводились в двух отделениях Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра (Тропцентра) — Приморском (г. Нячанг, морская климатическая станция МНИИС Дам Бай,) и Южном (г. Хошимин, климатическая исследовательская станция КИС Кон Зо), в тропическом саванном и субэкваториальном климате соответственно. Экспериментальные образцы размещались на стендах, на открытых бетонных площадках. Климатические условия на этих КИС отличались интенсивностью УФ, количеством солнечной радиации и осадков. Для МНИИС Дам Бай (г. Нячанг) характерен длительный сухой сезон при меньшем количестве солнечной радиации, а КИС Кон Зо (г. Хошимин) характеризуется длительным сезоном дождей и высокой интенсивностью УФ.

На климатических станциях Тропцентра контактный угол измерялся при помощи прибора Dataphysic OCA 15EC.

Оценка защитно-декоративных свойств покрытия

Защитно-декоративные свойства ОСП оценивались на КИС Тропцентра ежемесячно в соответствии с требованиями ГОСТ 9.407 по 5-балльной системе. Изучение цветовых характеристик ОСП осуществлялось по ГОСТ 52489 при помощи портативного спектрофотометра X-Rite Ci6X. Блеск покрытия характеризовался по его способности зеркально отражать падающий свет — измерение выполнялось блескомером “Novogloss trio” под углом 60° к поверхности. Количественное значение определялось как отношение интенсивности пучков отраженного света к исходному в процентах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование влияния отвердителей на морфологию поверхности ОСП

Для формирования ОСП холодного отверждения перед нанесением на подложки необходимо

ввести отвердитель в ОСК. В качестве отвердителей можно использовать такие реагенты, как аминопипилтриэтоксисилан (АГМ-9) в количестве 2 масс. % или тетрабутоксититан (ТБТ) при введении 0.2 масс. % в толуоле.

Сравнить морфологию поверхности ОСП в зависимости от используемого отвердителя можно по АСМ-изображениям, представленным на рис. 1.

Анализ изображений с фазовым контрастом (рис. 1б, г) позволяет заключить, что, действительно, происходит фазовое расслоение кремнийорганических полимеров разной структуры — пленкообразователя и модификатора. При этом, как известно из литературных источников [10], образуется ОСП с градиентной структурой с выходом полимера линейной структуры ПДМС на поверхность. Этим объясняется использование таких покрытий в качестве антиобледенительных, поскольку они, благодаря ПДМС, обладают скользкой поверхностью [11, 25]. В настоящее время именно использование ПДМС является трендом при получении антиобледенительных покрытий [12].

Анализ топологии поверхности ОСП показывает (рис. 1а, в), что оба варианта ОСП независимо от выбора отвердителя, обладают достаточно гладкой поверхностью. На поверхности ОСП можно заметить “выпуклости” произвольной формы, по-видимому, образованные выступившим на поверхность образца ПДМС. При этом, в целом, модифицирующий полимер образовал практически непрерывный слой, который в дальнейшем определяет гидрофобные свойства и влагостойкость разработанного ОСП, а также обеспечивает поверхности низкий коэффициент трения [10].

Судя по АСМ-изображениям, особой разницы в распределении ПДМС по поверхности ОСП, не наблюдается. В дальнейшем в данном исследовании все примеры будут приведены для ОСП холодного отверждения, полученных с использованием в качестве отвердителя АГМ-9. Этот отвердитель является более технологичным по сравнению с ТБТ, поскольку ОСК с ТБТ обладают более низкой жизнеспособностью (определяемой по ГОСТ 53653).

Шероховатость поверхности, которую можно определить как совокупность неровностей поверхности с относительно малыми шагами на базовой длине [27], можно оценить с помощью АСМ. Так, шероховатость поверхности ОСП, полученного на

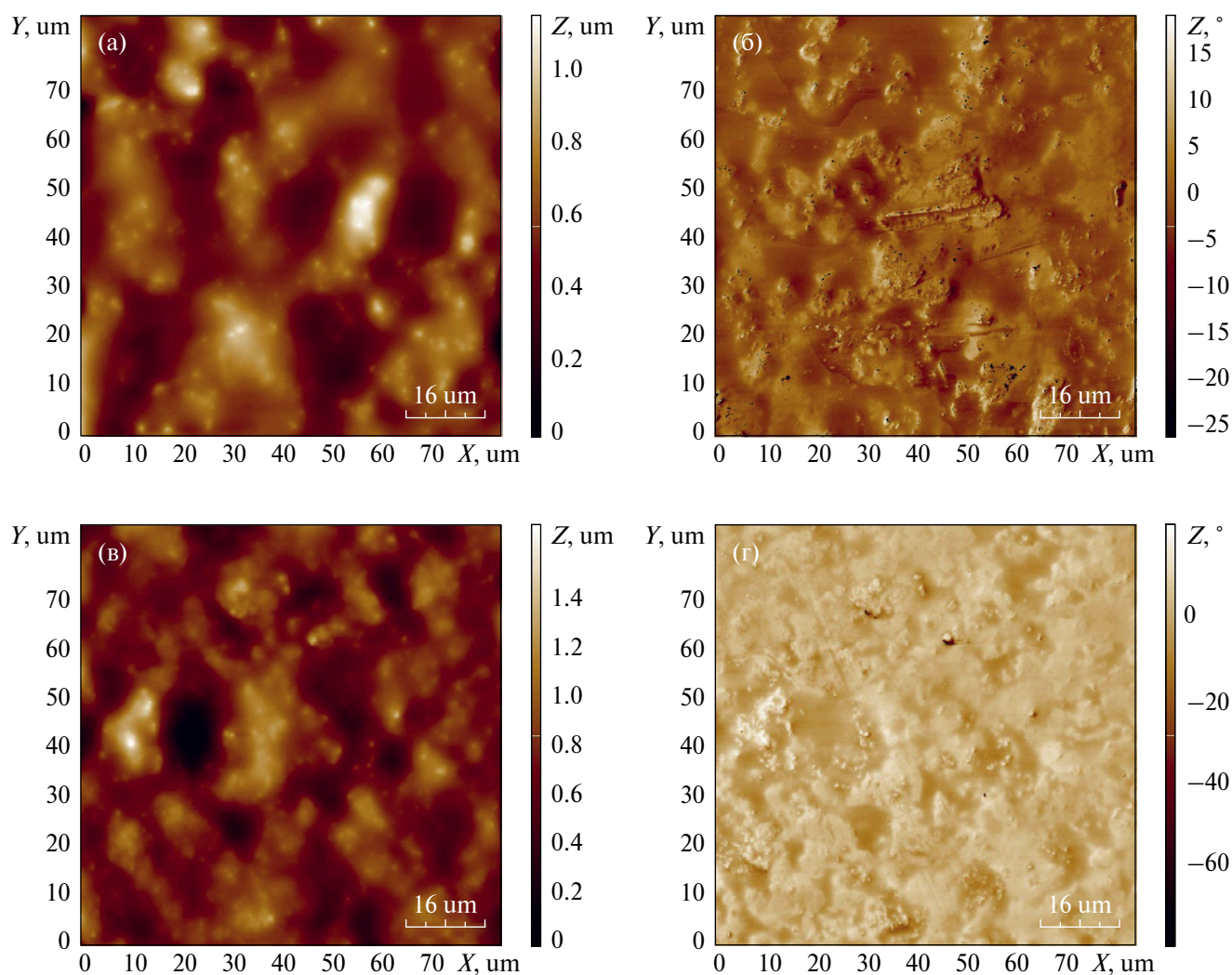


Рис. 1. АСМ-изображения покрытий из ОСК на основе кремнийорганического лака КО-921, модифицированных 17 масс. % ПДМС с отвердителями: а, б) – 0/2 масс. % ТБТ; в, г) – 2 масс. % АГМ-9.

основе лака КО-921 с добавкой ПДМС, судя по АСМ-изображениям (рис. 1), находится в пределах 1.0–1.4 мкм (для участков поверхности размером 80×80 мкм), в то время как для ОСП без добавки ПДМС (рис. 2) эта величина составляет 500 нм (для участка поверхности аналогичного размера) и ~35 нм (для участка поверхности размером 5×5 мкм). Это свидетельствует о том, что добавка ПДМС способствует формированию микро- и наноразмерной шероховатости, которая, как известно, придает поверхности гидрофобность [27, 28].

Исследование влияния полимера линейного строения ПДМС на морфологию ОСП

Для защиты композитных материалов требовалось оптимизировать количество ПДМС. Выбор

делался между композициями, содержащими 5, 10, 17 масс. %.

СЭМ-изображения ОСП, полученных из ОСК с разным содержанием ПДМС, представлены на рис. 3.

На СЭМ-изображениях видны неровности на поверхности образцов, содержащих 5, 10 и 17 масс. % (на образце без ПДМС эти неровности отсутствуют).

Исследование влияния полимера линейного строения ПДМС на физико-механические свойства ОСП

Серия разработанных покрытий с разными концентрациями ПДМС (0, 5, 10 и 17 масс. %)

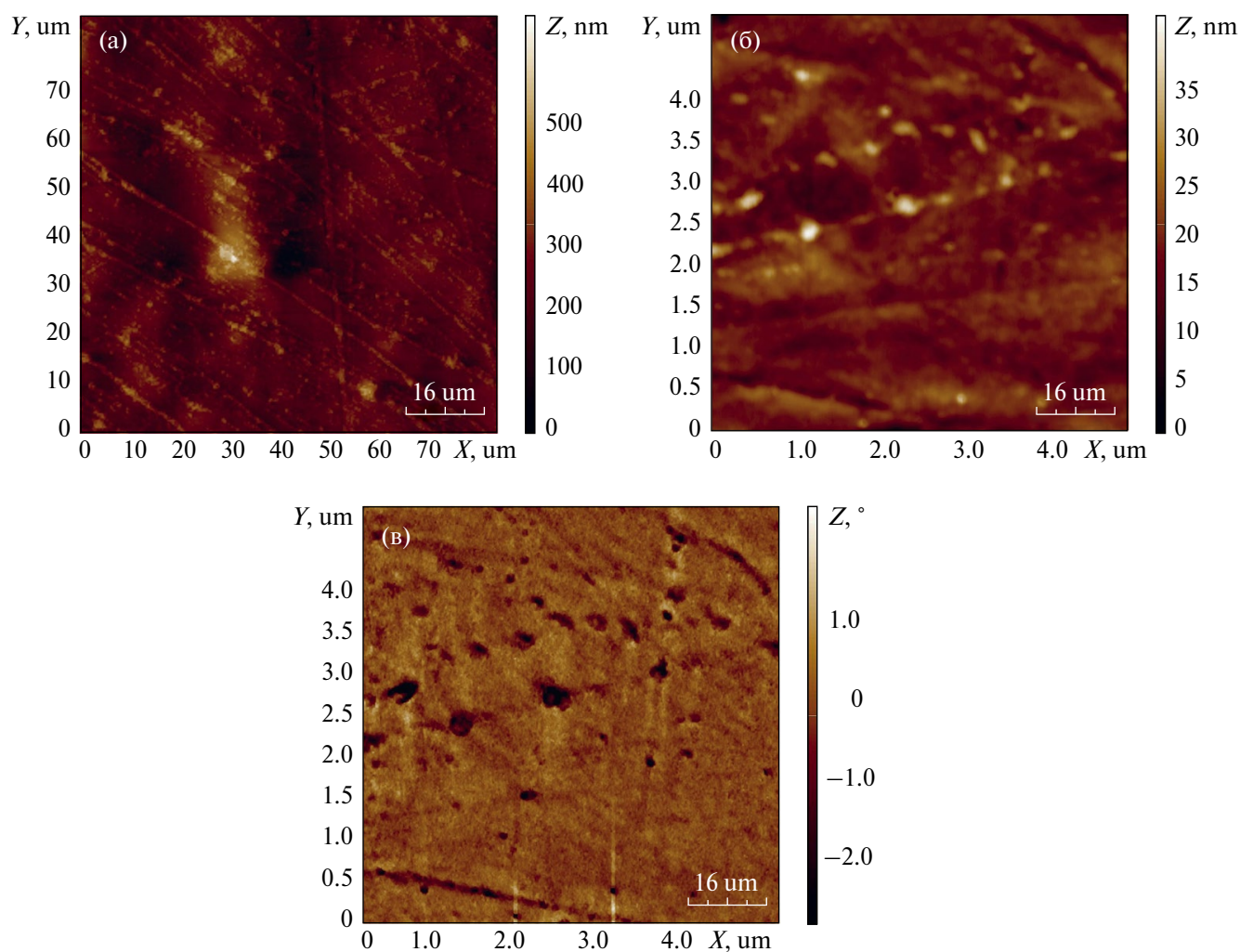


Рис. 2. АСМ-изображения покрытий из ОСК на основе лака КО-921, без ПДМС. а, б) топология; в) фазовый контраст.

относительно связующего была подвергнута лабораторным испытаниям физико-технических свойств.

По результатам исследования относительной твердости полученных покрытий, введение ПДМС не оказывает существенного влияния на данный параметр. Все значения лежат в диапазоне 0.30–0.36 отн. ед.

Адгезия всех покрытий к композитным материалам соответствует 1 баллу.

Влияние полимера линейного строения ПДМС на основные параметры водостойкости – угол смачивания водой и водопоглощение

Согласно полученным зависимостям величины водопоглощения и угла смачивания от количества

ПДМС, введенного в ОСК (рис. 4), по мере увеличения концентрации ПДМС происходит постепенное увеличение угла смачивания от $\theta = 84^\circ$, что соответствует гидрофильной поверхности для немодифицированного ОСП, до $\theta = 116^\circ$ при содержании ПДМС 17 масс. %, что свидетельствует о появлении гидрофобной поверхности. При этом проявление гидрофобных свойств ($\theta > 90^\circ$) начинается уже при концентрации 5 масс. % ПДМС ($\theta = 97^\circ$). Все это тесно связано с водопоглощением покрытия, изменение величины которого также представлено на рис. 4. По полученным результатам можно судить о постепенном снижении влагопоглощения от 0.83% (покрытия без ПДМС) до 0.54 (17 масс. % ПДМС). Таким образом, можно констатировать, что введение ПДМС в ОСК на основе лака КО-921 уменьшает водопоглощение ОСП, тем самым способствуя увеличению водостойкости покрытий.

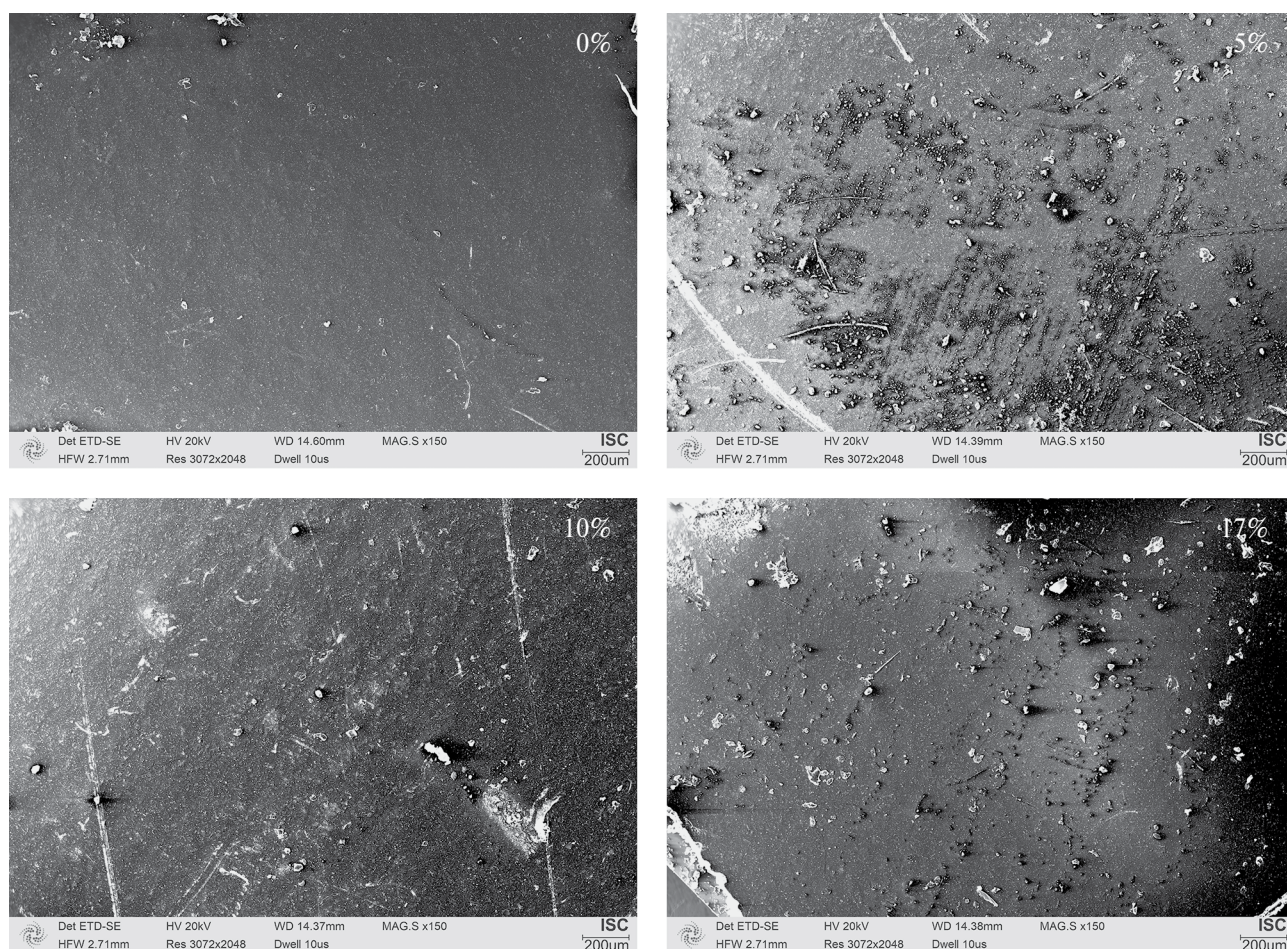


Рис. 3. СЭМ-изображения покрытий на основе кремнийорганического лака КО-921 с разной концентрацией ПДМС.

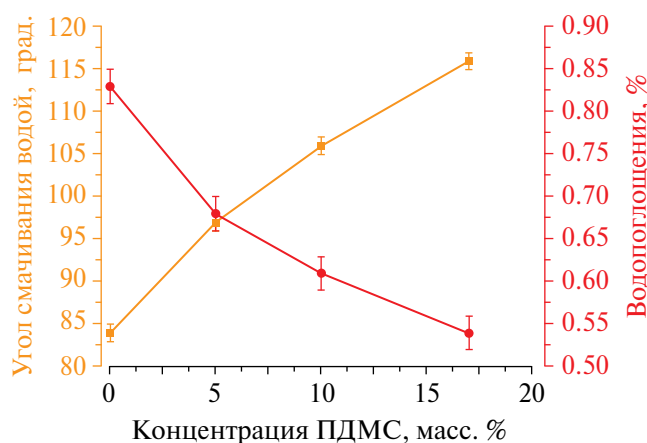


Рис. 4. Зависимости степени гидрофобности и водопоглощения ОСП на основе кремнийорганического лака КО-921, от концентрации модифицирующей добавки ПДМС: • – угол смачивания водой, ■ – водопоглощение.

Влияние добавок эпоксидной смолы на характеристики ОСП

Для упрочнения структуры ОСП и, как следствие, для уменьшения величины его водопоглощения оптимальный вариант ОСК, содержащий 17 масс. % ПДМС, был дополнительно модифицирован эпоксидной смолой YD-128.

Согласно рис. 5, увеличение количества эпоксидной смолы в ОСП приводит к росту относительной твердости материала (0.4 отн. ед. при 20 масс. %), но и к снижению гидрофобности ($\theta = 110^\circ$ для 20 масс. %). Экстремальный характер зависимости водопоглощения от количества эпоксидной смолы свидетельствует о минимальном его значении (0.4%) при 20%-ном содержании YD-128. Дальнейшее увеличение содержания эпоксидной смолы приводит к уменьшению гидрофобности и возрастанию водопоглощения

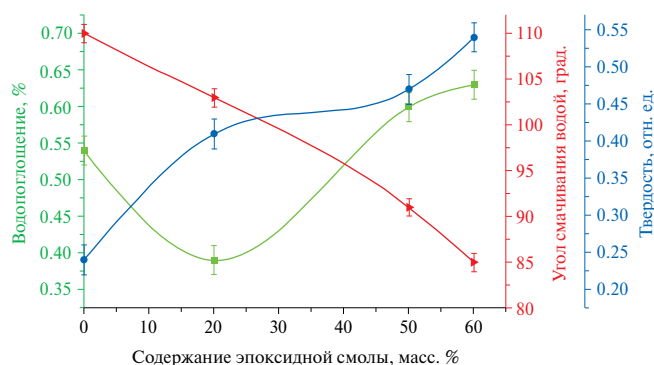


Рис. 5. Зависимости показателей твердости, степени гидрофобности и водопоглощения, ОСП на основе кремнийорганического лака КО-921, модифицированного 17 масс. % ПДМС и эпоксидной смолой, от количества эпоксидной смолы: ■ — водопоглощение, ▲ — угол смачивания водой, ● — твердость.

в связи с повышением степени гидрофильности поверхности, что приводит к возрастанию смачиваемости и более легкому проникновению жидкости в поры покрытия.

В связи с этим, наилучшим вариантом является использование эпоксидной смолы в количестве 20 масс. %. Проведенные исследования показали, что полученное ОСП, содержащее 17 масс. % ПДМС и 20 масс. % YD-128, имеет адгезию (0–1) балл по ГОСТ 31149.

Оценка защитно-декоративных и гидрофобных свойств ОСП в тропическом климате

Результаты исследования изменения декоративных свойств разработанного ОСП на основе ПДФМС, модифицированного ПДМС и эпоксидной смолой в тропическом саванном и субэкваториальном климате, представлены на рис. 6 в виде кривых, иллюстрирующих степень изменения блеска, и цветовой диаграммы CIELAB 1931 на рис. 7, показывающей смещение цветового тона ΔE за 16 месяцев экспозиции на открытом воздухе, соответственно.

Исходя из полученных данных, можно говорить о постепенном снижении блеска на обеих КИС, что, по-видимому, связано с началом деструктивных процессов в полимерной матрице ОСП. В субэкваториальном климате потеря составила ~14%, а в тропическом саванном ~11%, что в обоих случаях соответствует значению 1 балл — очень слабые, едва различимые изменения. Несколько большие изменения блеска ОСП

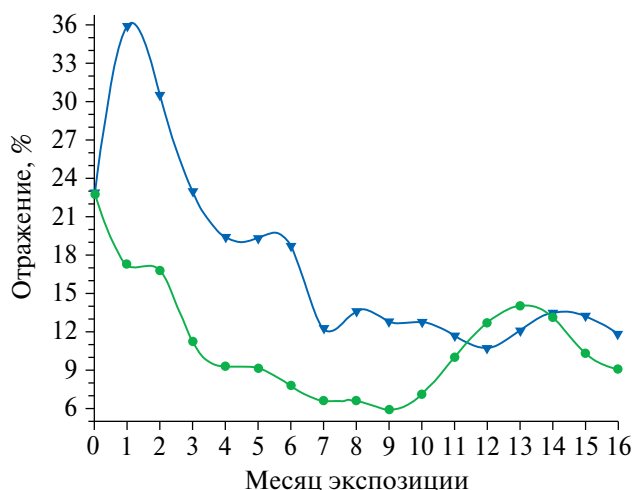


Рис. 6. Изменение блеска ОСП на основе кремнийорганического лака КО-921, модифицированного 17 масс. % ПДМС и 20 масс. % эпоксидной смолы за 16 месяцев экспозиции: ▲ — в условиях субэкваториального климата, ● — в условиях тропического саванного климата.

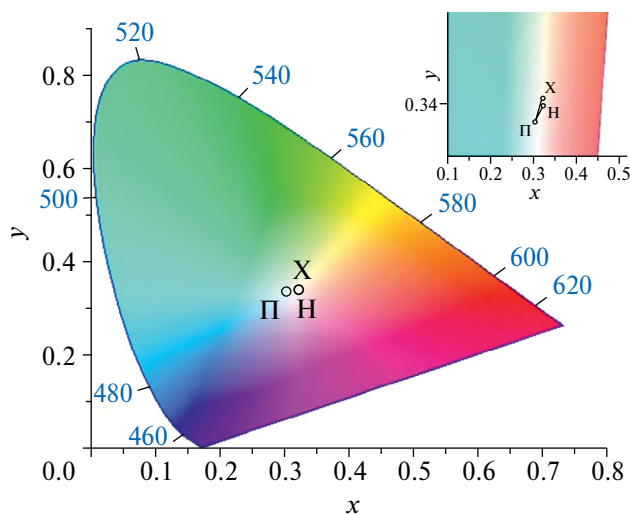


Рис. 7. Смещение цветового тона ОСП на основе кремнийорганического лака КО-921, модифицированных 17 масс. % ПДМС и 20 масс. % эпоксидной смолы. На врезке: смещение цветового тона ΔE в условиях тропического саванного (Нячанг — Н) и субэкваториального климата (Хошимин — Х) за 16 месяцев экспозиции по отношению к моменту постановки (П).

на КИС Кон Зо, находящейся в зоне с субэкваториальным климатом, возможно, связаны с более высокой интенсивностью солнечного УФ-излучения, характерной для Хошимина по сравнению с Нячангом.

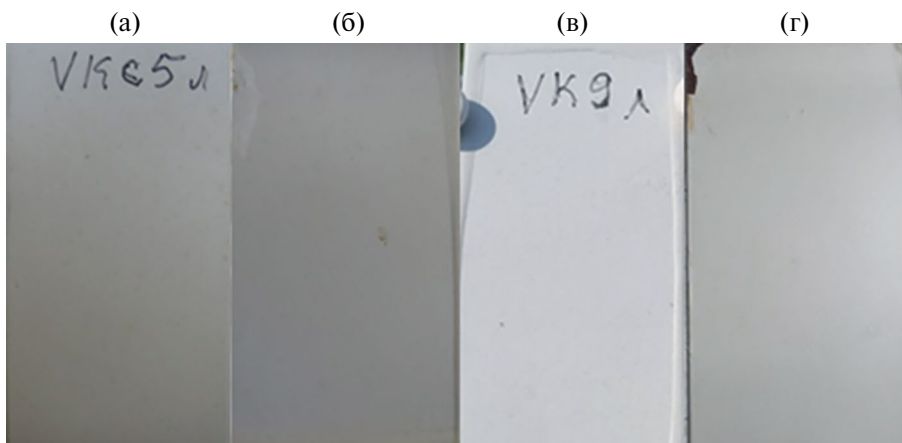


Рис. 8. Фотоснимки, иллюстрирующие изменение состояния поверхности ОСП на основе кремнийорганического лака КО-921, модифицированных 17 масс. % ПДМС и 20 масс. % эпоксидной смолы, за время экспозиции в Троп-центре (СР Вьетнам): а) исходное состояние при постанове на МНИИС Дам Бай, б) через 16 месяцев в тропическом саванном климате; в) исходное состояние при постанове на КИС Кон Зо; г) спустя 16 месяцев в субэкваториальном климате.

В ходе натурных испытаний за 16 месяцев визуально цвет ОСП на обеих климатических станциях несколько утратил свою исходную интенсивность. На диаграмме цветности зафиксированы изменения. Смещение спектра ΔE происходит в длинноволновую область. За период экспозиции ΔE для ОСП в тропическом саванном климате равно 13.5, что несколько больше, чем в субэкваториальном климате ($\Delta E = 9.0$). Таким образом, диаграмма цветности указывает на то, что изменение оттенка цвета ОСП на МНИИС Дам Бай, находящейся в зоне тропического саванного климата, протекает быстрее, чем на КИС Кон Зо (субэкваториальный климат). Это можно связать с более коротким суммарным периодом воздействия солнца (за период наблюдений), меньшим количеством солнечной радиации за время экспозиции на Кон Зо. Полученные данные соответствуют значению 4 балла (по ГОСТ 9.407).

Атмосферостойкость разработанных ОСП к экстремальным условиям тропического саванного и субэкваториального климата

Фотоснимки ОСП на основе ПДФМС, модифицированного ПДМС и эпоксидной смолой до начала испытаний и по истечении 16 месяцев для МНИИС Дам Бай (Нячанг) и КИС Кон Зо (Хошимин) представлены на рис. 8. На образцах ОСП не отмечены какие-либо крупные дефекты поверхности (пузырения, растрескивания, отслоения и т.п.) за время экспозиции (с учетом краевого эффекта 5% от края пластины). Это говорит о том, что ОСП обладают атмосферостойкостью 1 балл

(очень мало, небольшое, только в малой степени определяемое число дефектов).

Изменение угла смачивания ОСП в тропическом климате

Результаты измерения угла смачивания по истечении 16 месяцев натурных испытаний в Троп-центре на КИС Кон Зо представлены на рис. 9, который иллюстрирует угол смачивания водой $\theta = 110^\circ$. Этот результат позволяет сделать вывод о том, что за время экспозиции в экстремальных условиях тропического саванного и субэкваториального климата, несмотря на ухудшение оптических характеристик и некоторые признаки начала деградации полимерной матрицы, его гидрофобная поверхность полностью сохранила свои водоотталкивающие свойства.



Рис. 9. Снимок капли воды на поверхности ОСП на основе кремнийорганического лака КО-921, модифицированного 17 масс. % ПДМС и 20 масс. % эпоксидной смолы, через 16 месяцев экспозиции в субэкваториальном климате. На врезке: фотоснимок покрытия, на котором измерен угол смачивания водой.

*Оценка защитных свойств ОСП в очень
холодном климате Якутии*

Климат Якутска, согласно ГОСТ 16350, оценивается как очень холодный. По результатам натурных испытаний в течение 8 месяцев и визуальной оценке состояния поверхности разработанного ОСП на основе ПДФМС, модифицированного ПДМС (17 масс. %) и эпоксидной смолой (20 масс. %), нанесенного на композитный материал из стеклопластика, на лицевой стороне некоторых образцов отмечено частичное растрескивание и отслоение (рис. 10) на расстоянии менее 1 см от края, что по ГОСТ 9.407 не учитывается при оценке внешнего вида покрытия. На торцевой стороне хорошо видно вздутие, отслоение, непрокрас. Для устранения недостатков требуется нанесение на торцы покрытия большей толщины. Защитные свойства составили 3 балла по ГОСТ 9.407.

В настоящее время натурные испытания ОСП в разных климатических условиях продолжаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы получена органосиликатная композиция (ОСК), из которой на поверхности композитного материала (стеклопластика) сформировано органосиликатное покрытие с улучшенной водостойкостью и низким водопоглощением. Полученный эффект достигнут за счет модификации ОСК на основе кремнийорганического лака

КО-921 полисилоксаном линейной структуры ПДМС и эпоксидной смолой. На основании анализа физико-технических свойств, показателей смачиваемости и водопоглощения выбраны оптимальные концентрации модифицирующих добавок — 17 масс. % ПДМС и 20 масс. % эпоксидной смолы.

Разработанное ОСП обладает следующими свойствами — угол смачивания водой 110° , относительная твердость 0.4 отн. ед., водопоглощение 0.4%, а также обладает хорошей адгезией к композитному материалу (0–1) балл.

По результатам натурных испытаний разработанного модифицированного ОСП в различных климатических зонах: в условиях тропического саванного и субэкваториального климата в течение 16 месяцев отмечено небольшое изменение декоративных свойств, что соответствует оценке 1 балл для блеска и 4 балла для цвета соответственно. Защитные свойства оценены в 1 балл (очень мало, небольшое, только в малой степени определяемое число дефектов). В условиях очень холодного климата на ОСП за 8 месяцев наблюдений наблюдается образование некоторых дефектов поверхности, которые соответствуют оценке 3 балла.

Таким образом, по совокупности всех испытаний установлено, что разработанное ОСП обладает атмосферостойкостью как в условиях очень холодного, так и тропического саванного и

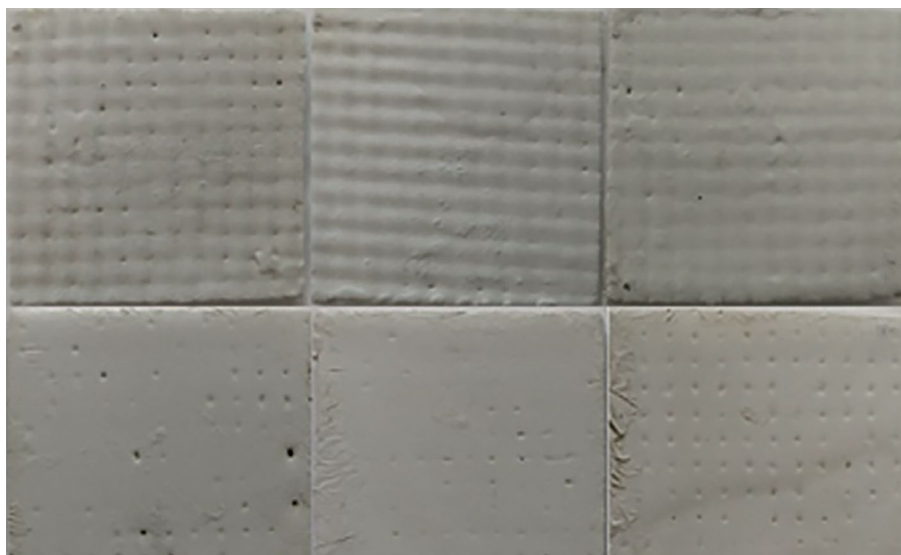


Рис. 10. Фотоснимки ОСП на основе кремнийорганического лака КО-921, модифицированные 17 масс. % ПДМС и 20 масс. % эпоксидной смолы, нанесенные на стеклопластик, через 8 месяцев экспозиции в очень холодном климате.

субэкваториального климата. Оно перспективно для защиты конструкций из композитных материалов в прибрежных зонах, в районах с тропическим климатом, отличающихся повышенной влажностью, большим уровнем солнечной радиации, а также в районах Крайнего Севера с экстремально низкими температурами в качестве антиобледенительного покрытия благодаря своим антиадгезионным свойствам за счет гидрофобного поверхностного слоя.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет средств темы НИЦ КИ – ИХС 1023033000122-7-1.4.3, атмосферные натурные испытания выполнены на базе Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра в рамках НИР “Эколан Т-1.14”, финансируемого Минобрнауки России.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов. О. А. Шилова является членом редколлегии журнала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gu H., Ma C., Gu J., Guo J., Yan X., Huang J., et al. An overview of multifunctional epoxy nanocomposites // *J. Mater. Chem. C*. 2016. Vol. 25. No. 4. P. 5890–5906. <https://doi.org/10.1039/C6TC01210H>
2. Mohammed O. Atteaa Al-hassany, Ali Al-Dulaimy, Amir Al-Sammarraie and Abed Fares Ali. Effect of fiberglass form on the tensile and bending characteristic of epoxy composite material. 2020. *AIMS Mater. Sci.* Vol. 5. No. 7. P. 583–595. <https://doi.org/10.3934/matricsci.2020.5.583>
3. Srikantha Moharana and Bibhuti B. Sahu. Synthesis and properties of epoxy-based composites/ S. J. S. Chelladurai, R. Arthanari, M. R. Meera (Eds.) In *Epoxy-Based Composites*. 2022. IntechOpen. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.104119>
4. Golovin V.A., Il'in A.B. Composite protective coatings. Resistance to acid penetration of coatings based on epoxy resins // *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020. Vol. 9. No. 4. P. 1530–1549. <https://dx.doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-22>
5. Мелехина М.И., Кавун Н.С., Ракитина В.П. Эпоксидные стеклопластики с улучшенной влаго- и водостойкостью. // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. Т. 27. № 2. С. 2931.
6. Шевченко В. Я., Шилова О. А., Кочина Т. А., Барина Л. Д., Белый О. В. Ресурсосбережение и безопасность на транспорте за счет внедрения экологически безопасных защитных покрытий // *Физика и химия стекла*, 2019. Т. 45. № 1. С. 3–15.
7. Torrico Rfao, Harb S.V., Trentin A., et al. Structure and properties of epoxy-siloxane-silica nanocomposite coatings for corrosion protection // *J. Colloid Interf. Sci.* 2018. Vol. 513. P. 617–628. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.069>
8. Кахраманов Н.Т., Гурбанова Р.В., Кахраманлы Ю.Н. Состояние проблемы получения, исследования и применения кремнийорганических полимеров. // *Евразийский союз ученых*. 2016. № 6-2 (27). С. 112–118.
9. Краев И.Д., Попков О.В., Шульдешов Е.М., Сорокин А.Е., Юрков Г.Ю. Перспективы использования кремнийорганических полимеров при создании современных материалов и покрытий различных назначений. // *Труды ВИАМ*. 2017. № 12 (60). С. 48–62. <https://dx.doi.org/2010.18577/2307-6046-2017-0-12-5-5>
10. Ларина М.В., Чуппина С.В. Адсорбционно-физические свойства градиентных органосиликатных покрытий. // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*. 2012. № 16 (42). С. 86–89.
11. Inês Teixeira, Inês Castro, Violeta Carvalho, Cristina Rodrigues, Andrews Souza, Rui Lima, Senhorinha Teixeira and João Ribeiro. Polydimethylsiloxane mechanical properties: A systematic review // *Materials Science*. 2021. Vol. 8 (6). P. 952–973. <https://doi.org/10.3934/matricsci.2021058>
12. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. Recent progress in understanding the anti-icing behavior of materials // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2024. Vol. 323. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.103057>
13. Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Review of the state of the art in studying adhesion phenomena at interfaces of solids with solid and liquid aqueous media. *Colloid J.* 2022. Vol. 84. P. 265–286. <https://doi.org/10.1134/S1061933X22030036>
14. Старцев О.В., Лебедев М.П., Кычкин А.К. Старение полимерных композиционных материалов в условиях экстремально холодного климата. // *Известия АлтГУ. Физика*. 2020. № 1. с. 41–51. [https://doi.org/10.14258/izvasu\(2020\)1-06](https://doi.org/10.14258/izvasu(2020)1-06)
15. Антонова М.В., Божевалов Д.Г., Котелевец Н.А., Обухов П.В., Соколов Ю.С. Анализ влияния экстремальных климатических условий на лакокрасочные покрытия и коррозионное поведение металлов. // *Научный вестник Московского государственного технического университета гражданской авиации*. 2009. № 141. С. 105–112.

16. Красильникова Л.Н., Макарова Ю.Н., Михалев В.А., *Nguyễn Văn Chi, Шилова О.А.* Исследование цветочных характеристик органосиликатных покрытий с различными пигментами в условиях морского тропического климата. // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 6. с. 689–696.
<https://doi.org/10.1134/S1087659621060146>
17. Красильникова Л.Н., Воицков В.И., *Nguyễn C.V., Николаев А.М., Асеев В.А., Шилова О.А.* Атмосферостойкость органосиликатных покрытий в условиях тропического климата в зависимости от выбора пигмента. // Физика и химия стекла. 2023. Т. 49. № 6. с. 689–699.
<https://doi.org/10.31857/S0132665123600346>
18. Нонг Куок Куанг, Нгуен Ван Чьеу, Май Ван Минь, Фан Ба Ты, Нгуен Ван Чи, Донг Ван Кьен, Ле Хонг Куан, Као Ньят Линь, Ануфриев Н.Г. Результаты натурных испытаний лакокрасочных покрытий для прибрежных сооружений и судов в тропическом климате Вьетнама. // Практика противокоррозионной защиты. 2021. Т. 26, № 1 с.17–27.
<https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-2>
19. Kotnarowska D. Influence of ageing with UV radiation on physicochemical properties of acrylic-polyurethane coatings // Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology. 2018. №8. Р. 95–109.
<https://doi.org/10.4236/jsemat.2018.84009>
20. Кычкин А.К., Васильева Е.Д., Гаврильева А.А., Васильева А.А., Иванов А.Н., Тарасова П.Н., Лукачевская И.Г., Лебедев М.П. Исследование деструкции базальто-стеклотекстолитов под воздействием экстремально холодного климата // В сборнике: EURASTRENCOLD-2022. Сборник трудов X Евразийского симпозиума по проблемам прочности и ресурса в условиях климатически низких температур, посвященный 100-летию образования ЯАССР и 300-летию образования РАН. Якутск, 2022. С. 257–262.
<https://doi.org/10.52376/978-5-907623-32-3>
21. Лукачевская И.Г., Гаврильева А.А., Кычкин А.К., Кычкин А.А., Стручков Н.Ф., Дьяконов А.А. Оценка начальной стадии климатического старения базальто- и стеклопластиков в условиях экстремально холодного климата // Природные ресурсы Арктики и субарктики. 2021. Т. 26. № 2. С. 159–169.
<https://doi.org/10.31242/2618-9712-2021-26-2-11>
22. Кычкин А.К., Попов В.В., Кычкин А.А. Исследование влияния экстремально холодного климата на свойства базальтопластиковых стержней // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2020. Т. 22. № 2 (94). с. 25–31.
23. Кычкин А.А., Кычкин А.К., Тупсов А.Г., Копырин М.М., Габышев А.А., Марков А.Е., Иванов А.Н. // В сборнике: EURASTRENCOLD-2023. Сборник трудов XI Евразийского симпозиума по проблемам прочности и ресурса в условиях климатически низких температур, посвященного 85-летию со дня рождения академика В.П. Ларионова. Киров, 2023. С. 324–329.
24. Красильникова Л.Н., Цветкова И.Н., Окованцев А.Н., Шилова О.А. Органосиликатные покрытия как современный способ противодействия обледенению // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 6. с. S97–S104.
<https://doi.org/10.1134/S0132665118070089>
25. Соловьянчик Л.В., Кондрашов С.В., Нагорная В.С., Мельников А.А. Особенности получения антиобледенительных покрытий (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 6 (66). С. 77–98.
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-6-77-98>
26. Васильева Е.Д., Ерофеевская Л.А., Стручков Н.Ф., Федеров А.Л., Иванов А.Н., Красильникова Л.Н., Хамидулин Я.А., Кычкин А.П., Лебедев М.П. Поверхностная деструкция полимерных композиционных материалов в условиях севера // В кн.: Всерос. конф. “XXIV Всероссийское совещание по неорганическим и органосиликатным покрытиям”. Сб. тезисов докладов. Санкт-Петербург, 2023. С. 56–59.
27. Анохина Т.С., Ильин С.О., Игнатенко В.Я., Бахтин Д.С., Костюк А.В., Антонов С.В., Волков А.В. Формирование пористых пленок с гидрофобной поверхностью из смеси полимеров // Высокомолекулярные соединения (серия А). 2019. Т. 61. № 5. С. 440–447.
<http://dx.doi.org/10.1134/S2308112019050018>
28. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства, применение // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 7. С. 619–638.
<https://doi.org/10.1070/rc2008v077n07abeh003775>

ATMOSPHERIC-RESISTANT ORGANOSILICATE COATINGS WITH IMPROVED WATER RESISTANCE

L. N. Krasil'nikova¹, Ya. A. Khamidulin^{1, *}, V. I. Voshchikov¹,
E. D. Vasilieva², A. K. Kychkin², Chi Van Nguyen³, A. M. Nikolaev¹,
Yu. E. Gorshkova^{4, 5}, O. A. Shilova^{1, 6, **}

Currently, glass fiber and epoxy resin-based composites are successfully used in the manufacture of various structural elements. Such structures often have to be operated in extreme conditions, both in the Far North and the tropics, which have a destructive effect on the material, contributing to the degradation of its properties. In this case, water resistance is an important characteristic of the materials. One of the ways of protection is the use of organosilicate coatings (OSC), obtained on the basis of organosilicon varnishes and highly dispersed hydrosilicates. This article presents the results of laboratory studies and field tests carried out in areas with very cold, as well as tropical savannah and subequatorial climates, of composite and metallic materials protected by OSC. The objects of the studies were coatings based on a binder - polydimethylphenylsiloxane, modified to improve weather resistance, primarily moisture resistance, with polydimethylsiloxane and epoxy resin. The dependence of water absorption, wetting angle, and hardness of OSC on the composition of the polymer binders was traced; the optimal concentrations of these precursors were identified. The results of field tests have shown that the developed OSC retain their water-repellent properties during long-term exposure in different climatic conditions, which confirms their suitability for protecting various materials, both in the tropics and in the Far North.

Keywords: composite materials, organosilicate coatings, polydimethylsiloxane, epoxy resin, wetting, water absorption, climatic tests