

## Защитное полимерное покрытие с повышенными прочностными и адгезионными характеристиками

*Л.С. Филиппова, А.С. Акимова, Е.С. Пикалов*

*Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых*

**Аннотация:** В работе представлены результаты исследований характеристик полимерного покрытия для защиты стальных и бетонных поверхностей на основе низкомолекулярного диметилсилоксанового каучука СКТН-А. Для холодного отверждения связующего и его модификации применялся отвердитель МСН-7-80, дополнительной функциональной добавкой являлся гальванический шлам, прокаленный при 1000 °С и измельченный до размера частиц не более 40 мкм. Установлено, что входящий в состав МСН-7-80 полиметилсилазан повышает прочностные характеристики покрытия, особенно его когезионную прочность, при уменьшении водопоглощения за счет повышения гидрофобности поверхности. В свою очередь, гальванический шлам повышает механическую прочность при ударе. Методом биотестирования по смертности дафний *Daphnia magna* Straus, подтверждена экологическая безопасность полученного материала. В результате сравнения с близким по составу и назначению защитным покрытием выявлено, что покрытие, полученное в данной работе, превосходит его по прочностным и адгезионным характеристикам. Разработанная полимерная композиция может быть использована для защиты стальных и бетонных поверхностей в строительстве и машиностроении от ударных воздействий и влаги, в т.ч., в экстремальных условиях высоких или низких температур и при контакте с агрессивными средами.

**Ключевые слова:** полимерная композиция, защитное покрытие, кремнийорганическое связующее, гальванический шлам, полиметилсилазан, холодное отверждение.

### Введение

На сегодняшний день полимеры, а также материалы и изделия на их основе являются одними из самых распространенных и широко применяются практически во всех областях человеческой деятельности [1-3]. Объемы их производства и потребления с каждым годом только увеличиваются. С одной стороны, это связано с большим разнообразием полимеров и большими возможностями по их сополимеризации и модификации различными добавками, что позволяет получать материалы и изделия, в т.ч. композиционные [4, 5], с заданными свойствами для конкретных задач их практического применения [6-8]. С другой стороны, практически все полимеры характеризуются сочетанием легкости, прочности, стойкости к воздействию воды и агрессивных сред.

---

Эти преимущества особенно востребованы при получении защитных покрытий, в т.ч. полимерных композиционных покрытий [9-11]. Универсальность и сочетание ценных для покрытий свойств вместе с разнообразием цветовой гаммы и текстур, легкостью нанесения на поверхности различной сложности и сравнительно низкой стоимостью являются причинами того, что полимерные покрытия применяются более широко, чем покрытия на основе других материалов: глазури и эмали, металлов и сплавов, керамики, а также композитов, полученных с использованием этих материалов [12-14]. Покрытия на полимерной основе уступают покрытиям из других материалов в первую очередь в тех областях, где эксплуатация происходит в экстремальных условиях: при высоких механических нагрузках в статическом и динамическом режимах, при повышенных или очень низких температурах, при контакте с агрессивными средами.

Однако, в последнее время разрабатываются и внедряются полимерные связующие и полимерные композиционные покрытия, границы применения которых в экстремальных условиях значительно расширяются за счет создания новых или модификации существующих полимеров и наполнения их соответствующими области применения веществами [8, 15, 16]. Наиболее высокие механические свойства, термостойкость и устойчивость к воздействию агрессивных сред наблюдаются у полимеров и полимерных композитов при образовании трехмерных сшитых (сетчатых) полимерных структур, характерных в первую очередь для реактопластов, и при наличии в составе покрытия материалов и веществ с высокими значениями температуры плавления и химической стойкости [5, 8, 9].

В тоже время полимерные покрытия, полученные на основе компонентов с высокими эксплуатационными показателями, в большинстве случаев отличаются высокой стоимостью, что вновь ограничивает область их

---

применения. Поэтому важным условием является возможность использования сырьевых материалов и веществ с низкой стоимостью. Особенно перспективным в данном случае является применение вторичного сырья, получаемого из отходов, что не только позволяет снизить стоимость продукции, но и снижает антропогенную нагрузку на окружающую среду.

Целью данной работы является исследование прочностных и адгезионных показателей кремнийорганического композиционного материала с различной степенью наполнения прокаленным гальваническим шламом.

### **Объекты и методы исследования**

Полимерной основой для получения исследуемого защитного покрытия являлся низкомолекулярный диметилсилоксановый каучук СКТН-А по ГОСТ 13835-73, способный к холодному отверждению при обычной температуре. Выбранное связующее сохраняет свои свойства в интервале температур от  $-60$  до  $+250$  °С, относится к гидрофобным материалам, отличается химической инертностью, прочностью и диэлектрическими свойствами. Данный каучук широко применяется в качестве заливочных, обволакивающих, герметизирующих и пропиточных композиций, поэтому его применение для получения защитного покрытия обосновано.

Для отверждения и модификации выбранного диметилсилоксанового каучука применялся отвердитель МСН-7-80 по ТУ 2228-169-00209013-2016, представляющий собой раствор полиметилсилазана в толуоле. Данный раствор может применяться для отверждения кремнийорганических соединений на воздухе без повышения температур, позволяет получать материалы с высокими значениями твердости, термостойкости и морозостойкости.

Для получения наполнителя был использован гальванический шлам, полученный при очистке сточных вод гальванического производства

---

карбонатом кальция. Применяемый шлам имел следующий состав (в мас. %):  $\text{CaCO}_3 = 40,25$ ;  $\text{Ca(OH)}_2 = 10,52$ ;  $\text{Zn(OH)}_2 = 11,3$ ;  $\text{Cr(OH)}_3 = 9,31$ ;  $\text{SiO}_2 = 7,08$ ;  $\text{FeCr}_2\text{S}_4 = 4,17$ ;  $\text{CaO} = 3,45$ ;  $\text{Ni(OH)}_2 = 2,62$ ;  $\text{ZnO} = 2,41$ ;  $\text{Cu(OH)}_2 = 2,38$ ;  $\text{Mn(OH)}_2 = 0,64$ ;  $\text{Pb(OH)}_2 = 0,14$ ; остальное = 5,73 [17]. Перед использованием гальванический шлам прокаливался при температуре 1000 °С, а затем измельчался до размера частиц не более 40 мкм. В результате прокаливания был получен следующий состав гальванического шлама, определенный при помощи порошкового дифрактометра D8 ADVANCE (в мас. %):  $\text{CaO} = 42,95$ ;  $\text{ZnO} = 14,75$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 17,38$ ;  $\text{SiO}_2 = 8,95$ ;  $\text{FeCr}_2\text{S}_4 = 5,27$ ;  $\text{NiO} = 2,67$ ;  $\text{CuO} = 2,45$ ;  $\text{MnO} = 0,64$ ;  $\text{Pb} = 0,16$ ; остальное = 4,78.

Для получения образцов исследуемого покрытия в течение 25-40 мин проводили перемешивание полимерного связующего с наполнителем, затем в смесь добавляли отвердитель и перемешивали еще 6 мин. Полученную полимерную композицию по методу полива через фильеру наносили на стальную подложку, предварительно очищенную, обезжиренную и высушенную. Затем образцы покрытий выдерживали в течение суток при температуре  $24 \pm 3$  °С при относительной влажности воздуха не более 70 %.

Прочность образцов покрытия при ударе определяли по ГОСТ Р 53007-2208 по минимальной высоте падения и массе груза при помощи прибора «ИПУ/Удар-Тестер», адгезию покрытия определяли методом решетчатых порезов по ГОСТ 31149-2014 с использованием тестера TQC CC1000 и по методу отрыва по ГОСТ 32299-2013 при помощи адгезиметра «Константа-АЦ», водопоглощение определяли по ГОСТ 33352-2015 с использованием бетонной основы для нанесения образца покрытия.

Экологическая безопасность покрытия оценивалась методом биотестирования по ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06 по смертности дафний *Daphnia magna* Straus при воздействии токсических веществ, присутствующих в суточных водных вытяжках из образцов покрытия.

---

## Результаты и обсуждение

В данной работе представлены результаты исследования образцов кремнийорганического покрытия, полученного на основе составов полимерных композиций, состоящих из 100 мас. ч. каучука марки СКТН-А, 10-20 мас. ч. отвердителя-модификатора МСН-7-80 и 5-20 мас.ч. прокаленного гальванического шлама (ПГШ).

При проведении исследований также было установлено, что при меньшем содержании отвердителя-модификатора отверждение покрытия занимает длительное время и не наблюдается существенных изменений в свойствах покрытия, а при больших количествах снижается эластичность и повышается хрупкость получаемого покрытия и-за высокой твердости и внутренних напряжений. При меньшем содержании прокаленного гальванического шлама его влияние на свойства покрытия незначительно, а при введении более 20 мас.ч. данной добавки наблюдается избыточное увеличение вязкости композиции и существенное снижение ее адгезионных характеристик. Кроме того, повышение количества наполнителя снижает экологическую безопасность материала.

Результаты исследования характеристик покрытия в зависимости от его состава представлены в таблицах 1 и 2. Как следует из полученных данных, введение полиметилсилазана и повышение его количества позволяет повысить прочность при ударе и адгезионные характеристики материала при снижении его водопоглощения. Механизм действия добавки заключается в том, что она содержит NH-группы, которые взаимодействуют с концевыми OH-группами диметилсилоксанового каучука с образованием трехмерных сетчатых структур высокой прочности. На поверхности покрытия полиметилсилазан образует твердую пленку, обладающую гидрофобными свойствами.

Таблица 1. – Экологические и физико-механические характеристики исследуемого защитного покрытия

Содержание, мас.ч.		Прочность при ударе, см	Водопоглощение, кг/м <sup>2</sup> ·ч <sup>0,5</sup>	Гибель дафний через 96 ч, %
МСН-7-80	ПГШ			
10	5	30	0,06	20
10	20	40	0,13	60
15	10	35	0,04	40
15	20	50	0,09	70
20	5	40	0,02	10
20	15	55	0,07	30

Таблица 2. – Адгезионные характеристики исследуемого защитного покрытия

Содержание, мас.ч.		Адгезия покрытия к стальной подложке		Адгезия покрытия к бетонной подложке	
МСН-7-80	ПГШ	по методу решетчатых надрезов, баллы	по методу отрыва, МПа	по методу решетчатых надрезов, баллы	по методу отрыва, МПа
10	5	1	4,86 (А)	1	8,75 (А)
10	20	2	3,70 (К)	2	6,66 (К)
15	10	1	5,97 (А)	1	10,75 (А)
15	20	1	5,83 (К)	1	10,49 (К)
20	5	1	8,26 (А)	1	14,87 (А)
20	15	2	7,74 (А)	1	13,93 (К)

Примечание: в скобках для адгезии покрытия по методу отрыва указан характер разрушения (А – адгезионный, К – когезионный)

Адгезия к бетонным подложкам у полученного покрытия существенно выше, чем к стальным, что связано с пористой структурой бетона и низкой вязкостью покрытия, способного пропитывать поверхностные слои бетона и создавать прочное сцепление с ним.

При высоком содержании МСН-7-80 избыточные силановые группы взаимодействуют с содержащейся в воздухе влагой и образуют в матрице полимера жесткую фазу, что, с одной стороны, способствует когезионной прочности покрытия, а с другой стороны снижает его эластичность и адгезионную прочность, повышает хрупкость.

Также следует отметить высокую химическую стойкость и термостойкость материалов, полученных с использованием полиметилсилазана, что повысит эффективность использования исследуемого покрытия в экстремальных условиях.

Введение прокаленного гальванического шлама способствует повышению прочности при ударе за счет образования в объеме покрытия каркаса из частиц наполнителя, воспринимающего механические нагрузки. Однако, прокаленный гальванический шлам повышает водопоглощение покрытия, поэтому его введение в больших количествах нерационально. Также из полученных данных видно, что при содержании прокаленного гальванического шлама в количестве, не превышающем количество полиметилсилазана, полученное покрытие может считаться экологически безопасным, поскольку гибель дафний через 96 ч составляет менее 50 %. Стоит отметить, что оксиды, входящие в состав гальванического шлама, отличаются термостойкостью и химической стойкостью, что позволит более эффективно применять защитное покрытие в экстремальных условиях.

Для оценки свойств полученного покрытия, содержащего 20 мас. ч. полиметилсилазана и 15 мас. ч., прокаленного при 1000 °С гальванического

---

шлама, было проведено его сравнение с известным защитным покрытием [18] на основе 25-60 мас.ч. полиметилфенилсилоксана, 5-20 мас.ч. тетраизопропилтитаната и 5-15 мас.ч. гальванического шлама аналогичного происхождения, прокаленного при 650 °С (см. таблицу 3).

Таблица 3 – Эксплуатационные показатели известного и полученного полимерных покрытий

Показатель	Известное покрытие	Разработанное покрытие
Адгезия по методу решетчатых надрезов, баллы	1	1
Адгезия по методу отрыва, МПа	6,37-7,15	7,74

Из данных таблицы следует, что полученное покрытие по своим адгезионным характеристикам превосходит известное. Учитывая, что сила, которая требуется для отрыва, характеризует предел прочности покрытия на разрыв, можно сделать вывод о том, что полученное покрытие превосходит известное и по прочностным характеристикам.

### Выводы

В данной работе экспериментально подтверждена возможность получения защитных покрытий на основе 100 мас.ч. диметилсилоксанового каучука СКТН-А, 10-20 мас.ч. отвердителя-модификатора МСН-7-80 и 5-20 мас.ч. прокаленного гальванического шлама.

Установлено, что входящий в состав МСН-7-80 полиметилсилазан не только позволяет проводить холодное отверждение диметилсилоксанового каучука, но и способствует созданию сетчатой структуры, повышающей механическую прочность покрытия и его когезионную прочность, а также



твердой пленки на его поверхности, обладающей гидрофобными свойствами. В свою очередь, гальванический шлам позволяет создать в объеме покрытия каркас из частиц наполнителя для повышения механической прочности. Обе добавки также обладают возможностью повысить стойкость покрытия к температурному воздействию и контакту с агрессивными средами.

В результате биотестирования установлено, что, если содержание гальванического шлама меньше содержания добавки МСН-7-80, то полученное покрытие может считаться экологически безопасным.

При сравнении полученного покрытия с известным защитным покрытием выявлено, что исследуемая полимерная композиция дает возможность получить материал с повышенными адгезионными и прочностными характеристиками.

Следовательно, разработанная полимерная композиция может найти практическое применение для создания покрытий на стальных и бетонных поверхностях в строительстве и машиностроении для их защиты от механических нагрузок в виде ударов и воздействия влаги как при нормальных, так и при экстремальных условиях.

### Литература

1. Берлин А.А. Некоторые перспективы развития полимерных конструкционных материалов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2010. № 9. С. 1541-1550.
2. Колосова А.С., Пикалов Е.С. Современные газонаполненные полимерные материалы и изделия // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2020. № 10. С. 54-67.
3. Elsheikhi S.A., Benyonis K.Y., Hashmi S. Recent International Research Efforts on Plastics and Polymeric Materials // Encyclopedia of Materials: Plastics and Polymers. 2022. Vol. 3. P. 620-633.



4. Колосова А.С., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Теплоизоляционный композиционный материал на основе древесных и полимерных отходов // Экология и промышленность России. 2020. № 2. С. 28-33.

5. Umoren S.A., Solomon M.M. Protective polymeric films for industrial substrates: A critical review on past and recent applications with conducting polymers and polymer composites/nanocomposites // Progress in Materials Science. 2019. Vol. 104. P. 380-450.

6. Соколова М.Д., Шадрин Н.В., Давыдова М.Л., Сафронов А.Ф. Исследование межфазного взаимодействия в полимерэластомерных композициях методом атомно-силовой микроскопии // Инженерный вестник Дона. 2010. № 4. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2010/262](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2010/262)

7. Januszewski R., Orwat B., Dutkiewicz M., Kownacki I. Structurally-unique polymeric materials obtained through catalytic post-polymerization protocols // Materials Today: Chemistry. 2022. Vol. 26. URL: [sciencedirect.com/science/article/pii/S2468519422003020](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468519422003020)

8. Luo Y., Li X., Luo Z., Chen., Yang Y., Li J., Han G. Enhanced adhesive and anti-corrosive performances of polymer composite coating for rusted metallic substrates by capillary filling // Progress in Organic Coatings. 2023. Vol. 178. URL: [sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0300944023000632](https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0300944023000632)

9. Неелова О.В. Кремнийорганическая композиция для защиты изделий электронной техники с повышенными адгезионными свойствами и термо- и морозостойкостью покрытий // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2014. № 9. С. 86-92.

10. Павлычева Е.А. Разработка композиционного термостойкого полимерного диэлектрического материала // Инженерный вестник Дона. 2020. № 7. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/N7y2020/6548](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/N7y2020/6548)

---

11. Zielecka M., Bujnowska E. Silicone-containing polymer matrices as protective coatings: Properties and applications // Progress in Organic Coatings. 2006. Vol. 55. Iss. 2. P. 160-167.
  12. Шахова В.Н., Березовская А.В., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г., Сысоев Э.П. Разработка облицовочного керамического материала с эффектом самоглазурования на основе малопластичной глины // Стекло и керамика. 2019. № 1. С. 13-18.
  13. Москвитин Г.В., Биргер Е.М., Поляков А.Н., Полякова Г.Н. Современные упрочняющие покрытия критических деталей механизмов и инструмента // Металлообработка. 2015. №2. С. 22-27.
  14. Павлычева Е.А. Разработка защитного полимерного покрытия с высокими гидрофобными и адгезионными свойствами // Инженерный вестник Дона. 2020. № 5. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/N5y2020/6462](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/N5y2020/6462)
  15. Китаева Н.С., Муханова Е.Е., Деев И.С. Высокотеплостойкие гидрофобные покрытия для теплозащитного материала на основе кварцевого волокна // Труды ВИАМ. 2013. № 6. URL: [viam-works.ru/ru/articles?art\\_id=40](http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=40)
  16. Сабадаха Е.Н., Прокопчук Н.Р., Шутова А.Л., Глоба А.И. Термостабильные композиционные материалы // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2017. № 2. С. 108-115.
  17. Пикалов Е.С., Селиванов О.Г., Чухланов В.Ю., Сухарникова М.А. Применение региональных техногенных отходов в производстве стеновых керамических изделий // Экология и промышленность России. 2017. № 6. С. 24-29.
  18. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г., Чухланова Н.В., Зуева Ж.В. Композиция для защитного покрытия. Пат. на изобретение №2688750. Бюл. №15. 2019. 6с. URL: [elibrary.ru/download/elibrary\\_38148025\\_84664132.PDF](http://elibrary.ru/download/elibrary_38148025_84664132.PDF)
-

## References

1. Berlin A.A. Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A. 2010. № 9. pp. 1541-1550.
  2. Kolosova A.S., Pikalov E.S. Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij. 2020. № 10. pp. 54-67.
  3. Elsheikhi S.A., Benyonis K.Y., Hashmi S. Encyclopedia of Materials: Plastics and Polymers. 2022. Vol. 3. pp. 620-633.
  4. Kolosova A.S., Pikalov E.S., Selivanov O.G. Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2020. № 2. pp. 28-33.
  5. Umoren S.A., Solomon M.M. Progress in Materials Science. 2019. Vol. 104. pp. 380-450.
  6. Sokolova M.D., Shadrinov N.V., Davydova M.L., Safronov A.F. Inzhenernyj vestnik Dona. 2010. № 4. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2010/262](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2010/262)
  7. Januszewski R., Orwat B., Dutkiewicz M., Kownacki I. Materials Today: Chemistry. 2022. Vol. 26. URL: [sciencedirect.com/science/article/pii/S2468519422003020](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468519422003020)
  8. Luo Y., Li X., Luo Z., Chen., Yang Y., Li J., Han G. Progress in Organic Coatings. 2023. Vol. 178. URL: [sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0300944023000632](https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0300944023000632)
  9. Neelova O.V. Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Seriya: Himiya i himicheskaya tekhnologiya. 2014. № 9. pp. 86-92.
  10. Pavlycheva E.A. Inzhenernyj vestnik Dona. 2020. № 7. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/N7y2020/6548](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/N7y2020/6548)
  11. Zielecka M., Bujnowska E. Progress in Organic Coatings. 2006. Vol. 55. Iss. 2. pp. 160-167.
  12. Shahova V.N., Berezovskaya A.V., Pikalov E.S., Selivanov O.G., Sysoev E.P. Steklo i keramika. 2019. № 1. pp. 13-18.
-



13. Moskvitin G.V., Birger E.M., Polyakov A.N., Polyakova G.N. Metalloobrabotka. 2015. №2. pp. 22-27.
14. Pavlycheva E.A. Inzhenernyj vestnik Dona. 2020. № 7. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/N5y2020/6462](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/N5y2020/6462)
15. Kitaeva N.S., Muhanova E.E., Deev I.S. Trudy VIAM. 2013. №6. URL: [viam-works.ru/ru/articles?art\\_id=40](http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=40)
16. Sabadaha E.N., Prokopchuk N.R., Shutova A.L., Globa A.I. Trudy BGTU. Seriya 2: Himicheskie tekhnologii, biotekhnologiya, geoekologiya. 2017. № 2. pp. 108-115.
17. Pikalov E.S., Selivanov O.G., Chuhlanov V.Yu., Suharnikova M.A. Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2017. № 6. pp. 24-29.
18. Chuhlanov V.Yu., Selivanov O.G., Chuhlanova N.V., Zueva Zh.V. Kompoziciya dlya zashchitnogo pokrytiya. [Composition for protective coating]. Patent of invention №2688750. Bull. №15. 2019. 6 p. URL: [elibrary.ru/download/elibrary\\_38148025\\_84664132.PDF](http://elibrary.ru/download/elibrary_38148025_84664132.PDF)