
ИССЛЕДОВАНИЕ ЦВЕТОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ ПОКРЫТИЙ С РАЗЛИЧНЫМИ ПИГМЕНТАМИ В УСЛОВИЯХ МОРСКОГО ТРОПИЧЕСКОГО КЛИМАТА

© 2021 г. Л. Н. Красильникова¹, Ю. Н. Макарова², В. А. Михалев¹,
Chi Văn Nguyễn³, О. А. Шилова^{1, 4, *}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН,
Ленинский проспект, 33, Москва, 119071 Россия

³Coastal Branch – Vietnam Russian Tropical Center,
Nguyen Thien Thuat, 30, Nha Trang, Khanh Hoa 5712, Vietnam

⁴Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,
ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

*e-mail: olgashilova@bk.ru

Поступила в редакцию 19.07.21 г.

После доработки 03.08.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

Проанализированы цветовые характеристики органосиликатных покрытий различной цветовой гаммы до и после натуральных испытаний во Вьетнаме в условиях морского тропического климата. Продемонстрировано влияние пигментов (Cr_2O_3 , SrCrO_4 , MoCrO_4) на цветостойкость и атмосферостойкость покрытий.

Ключевые слова: органосиликатные покрытия, неорганические пигменты, спектры диффузного отражения, цветовыми диаграммы, цветостойкость, атмосферостойкость

DOI: 10.31857/S0132665121060172

ВВЕДЕНИЕ

Органосиликатные покрытия (ОСП) находят широкое применение для защиты различных поверхностей от воздействия разрушающих факторов внешней среды – повышенной температуры, влажности и ультрафиолетового излучения и др. [1–6]. При этом ОСП выполняют две функции – защитную и декоративную. В последнее время в связи с использованием ОСП для защиты оборудования атомных электростанций, работающих в странах с жарким климатом, появилась необходимость обеспечить их высокую атмосферостойкость в условиях тропического климата с большим количеством солнечных дней [7]. Защищая поверхность от агрессивного воздействия атмосферы, покрытия, в то же время, должны сохранять свои декоративные свойства – внешний вид, цвет и блеск.

Органосиликатные композиции (ОСК), разработанные в ИХС РАН и используемые для получения ОСП, состоят из связующих, в качестве которых используют кремнийорганические соединения полисилоксаны, высокодисперсных наполнителей – гидросиликатов, и пигментов [1–4]. Выбор кремнийорганического полимера в качестве основы обусловлен его высокой термостойкостью, влагостойкостью и высокими электроизоляционными параметрами (большим удельным сопротивлением и высоким напряжением

пробоя) [1–6, 8–10]. Гидросиликатные наполнители, благодаря наличию Si–O–Si фрагментов в их структуре, уже на стадии синтеза ОСК при механохимической обработке твердых компонентов в среде полисилоксанов могут вступать в адсорбционно-химическое взаимодействие с полимером, образуя единую пространственную структуру [1–3, 8–11]. Пигменты представляют собой оксиды или соли d-элементов, которые могут давать интенсивную окраску, и, в то же время, обладают термостойкостью и устойчивостью к агрессивным факторам окружающей среды [1, 3, 4]. При этом указанные свойства должны сохраняться в процессе длительной эксплуатации в условиях различных климатических зон. Следует иметь в виду, что соединения d-элементов, как в процессе синтеза, так и в процессе эксплуатации могут вступать в окислительно-восстановительные реакции и, следовательно, менять электронное строение, а значит и окраску [12, 13]. Это обстоятельство необходимо учитывать при выборе пигментов.

По изменению цвета покрытия в процессе эксплуатации можно судить об их долговечности [14–16]. Поскольку цветовые характеристики покрытия определяются, прежде всего, пигментом, выбор пигментов является важной технологической задачей [17]. Целью данной работы являлся научно-обоснованный выбор пигментов на основании анализа изменения цветовых характеристик защитных ОСП, прошедших натурные испытания во Вьетнаме в условиях влажного тропического климата.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Синтез органосиликатных композиций (ОСК)

Все ОСК были получены по общепринятой методике [1–4]. Полимерной связующей основ ОСК являлся кремнийорганический лак полидиметилфенилсилоксан. В качестве наполнителей были взяты гидросиликаты – слюда и тальк. Из пигментных компонентов были использованы соединения хрома в состояниях окисления 3^+ и 6^+ – Cr(III) и Cr(VI). Известно, что соединения Cr(III) и Cr(VI) являются ингибиторами коррозии [18–20], поэтому введение их в качестве пигментов может дополнительно улучшить защитные свойства покрытия. Были выбраны (1) оксид хрома, (2) хромат стронция и (3) смесь хромата стронция и хромата молибдена.

Покрытия наносились методом пульверизации в два слоя на металлическую подложку из стали 08кп. Общая толщина покрытия составляла 60–80 мкм. Покрытия формировались при холодном отверждении с использованием в качестве отвердителя γ -аминопропилтриэтоксисилана в смеси с β -аминоизопропилтриэтоксисилоном (АГМ-9).

Климатические испытания покрытий

Покрытия прошли испытания в морском тропическом климате при температуре 20–38°C и относительной влажности от 80 до 100% на климатической станции Совместного Российско-Вьетнамского научно-исследовательского и технологического тропического центра (Приморское отделение, г. Нячанг). Испытания проводились в течение 11 месяцев, с марта 2020 по февраль 2021 г. Суммарная интенсивность УФ излучения в первый месяц испытания составляла 0.5–1.4 МДж · м⁻², а во второй 0.8–1.7 МДж · м⁻². В последующие месяцы отмечалось снижение интенсивности УФ излучения и имели место осадки. Контроль изменения цветовых характеристик проводился ежемесячно.

Оценка цветовых характеристик покрытий

Цвет покрытия обусловлен длиной волны диффузного отраженного света от поверхности [14, 15]. Для изучения спектральных характеристик поверхностей были по-

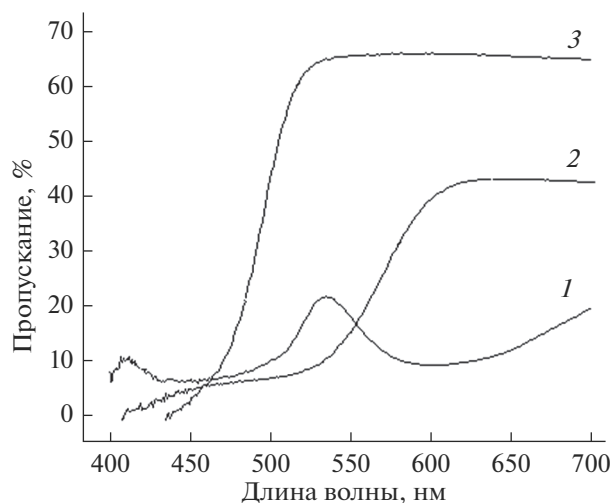


Рис. 1. Спектры диффузного отражения органических покрытий с разными пигментами: 1 – оксид хрома, 2 – смесь хромата стронция с хроматом молибдена, 3 – хромат стронция.

лучены спектры диффузного отражения света. Спектры снимались на спектрофотометре СФ-56, оснащенный приставкой диффузного отражения ПДО-6, с использованием ловушки для исключения зеркальной составляющей.

Для количественного описания цветовых характеристик использовались диаграммы цветности [16, 21, 22]. Современное учение о цвете основано на теории Гельмгольца и Геринга о трехцветных цветовых ощущениях. Оно дополняется тремя законами сложения цветов, установленных Грассманом:

- 1) Любой цвет можно рассматривать как совокупность трех независимых цветов.
- 2) Цветовая гамма непрерывна, т.е. не существует цвета, не примыкающего к другим.
- 3) Один и тот же цвет может быть получен путем сочетания других цветов.

Известны различные математические модели представления цветов в виде наборов чисел, называемых цветовыми координатами [14–16, 21, 22]. В данной работе использовалась модель CIE LAB 1976, которая в настоящее время наиболее широко используется при передаче цветовой информации [16, 22]. Представление цвета в виде набора цветных координат позволяет не только дать объективное описание цвета, но и установить изменение цветных характеристик в результате воздействия различных внешних факторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цветовые характеристики покрытий после нанесения

На рис. 1 (кривая 1) приведен спектр диффузного отражения от поверхности исходного покрытия, содержащего в качестве пигмента оксид хрома Cr_2O_3 . В спектре имеется полоса с максимумом 540 нм, свойственная зеленому цвету, что характерно для соединений Cr(III), и эта полоса в спектре обусловлена d-d-переходами [12].

Спектры диффузного отражения от поверхностей, содержащих хроматы различных элементов, отличаются разнообразием. На рис. 1 (кривая 2) приведен спектр образца с покрытием, содержащим смесь хроматов стронция и молибдена – сочетание желтой

Таблица 1. Цветовые характеристики органосиликатных покрытий с различными пигментами в период натуральных испытаний

	Контроль	1 мес	2 мес	3 мес	5 мес	10 мес
Зеленое покрытие – пигмент Cr ₂ O ₃						
L	48.93	51.85	51.74	51.80	51.68	51.15
A	–10.84	–11.48	–11.27	–11.17	–10.79	–10.79
B	11.50	13.06	12.95	12.83	12.64	12.64
ΔE	0.00	3.37	3.20	3.18	2.98	2.50
Оранжевое покрытие – пигмент – смесь SrCrO ₄ и MoCrO ₄						
L	60.38	62.07	61.69	62.31	62.74	64.66
A	17.31	5.56	4.11	3.51	3.55	1.72
B	18.15	11.59	11.15	11.51	10.99	9.24
ΔE	0.00	13.57	15.01	15.44	15.69	18.46

Примечание. L – яркость; A и B характеризуют цветовой тон и насыщенность от зеленого до красного и от синего до желтого соответственно; ΔE – характеризует смещение цветового тона, является количественной характеристикой изменения цветовых параметров покрытия в процессе испытания.

окраски хромата стронция SrCrO₄ и красного цвета хромата молибдена MoCrO₄ дает оранжевый цвет покрытия.

Спектр покрытия, содержащего хромат стронция SrCrO₄, имеющего желтую окраску, приведен на рис. 1 (кривая 3). Разнообразие цветов покрытий, содержащих хроматы различных металлов, обусловлено тем, что окраска этих соединений вызвана электронным переходом с молекулярных орбиталей, локализованных на лигандах (атомах кислорода), на орбитали, локализованные на металле (Cr). Это так называемый переход с переносом заряда [12]. В этом случае внешнесферный катион оказывает заметное влияние на электронное строение иона хромата, что в свою очередь приводит к зависимости цвета соединения от природы катиона.

Цветовые характеристики покрытий, прошедших натурные испытания

Рассмотрим цветовые характеристики прошедших натурные испытания ОСП, содержащих в качестве пигмента оксид хрома Cr₂O₃ или смесь хроматов стронция и молибдена SrCrO₄ + MoCrO₄.

Результаты климатических испытаний представлены в табл. 1. Приведены цветовые характеристики контрольных и опытных образцов, выраженные в системе CIELAB 1976. Из данных таблицы видно, что для покрытия, содержащего оксид хрома, значительных изменений цветовых характеристик не наблюдается. Напротив, для покрытия, содержащего смесь хроматов стронция и молибдена, наблюдалось заметное изменение цветовых координат покрытия в ходе климатических испытаний. В исходном состоянии данное покрытие имело интенсивную оранжевую окраску (кривая 3, рис. 1). Как отмечено выше, эта окраска обусловлена использованием смеси желтого пигмента SrCrO₄ и красного MoCrO₄. В ходе испытаний происходило уменьшение интенсивности красного тона и, соответственно, усиление интенсивности желтого тона. Этот факт объясняется, вероятно, разрушением хромата молибдена под действием УФ излучения. Поскольку для таких покрытий меление не наблюдается, можно полагать, что в условиях повышенной влажности морского тропического климата Mo²⁺ окисляется до Mo⁶⁺. Известно, что Mo(VI) является наиболее устойчивой формой молибдена [13].

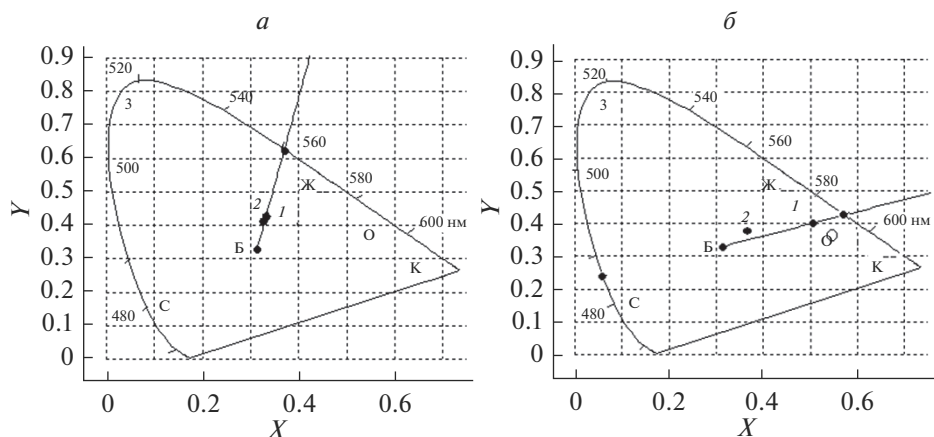


Рис. 2. Диаграммы цветности для покрытий с различными пигментами Cr_2O_3 (а) и смесь SrCrO_4 и MoCrO_4 (б). Точки 1 и 2 указывают на цветность покрытия до и после испытаний соответственно. Обозначения области цветов: К – красный, О – оранжевый, Ж – желтый, З – зеленый, С – синий, Б – белый. Указаны длины волн света (нм).

Цветовые характеристики покрытий, приведенные в таблице, иллюстрируются цветовыми диаграммами (рис. 2). Эти диаграммы показывают изменение цвета покрытия в результате натурных испытаний. Видно, что после испытаний положение точки, описывающей цветное состояние покрытия с оксидом хрома, изменится незначительно, в то время как для покрытия, содержащего SrCrO_4 и MoCrO_4 , наблюдается заметное смещение точки на диаграмме цветности в область желтого цвета после климатических испытаний. В системе CIELAB 1976 это смещение описывается величиной ΔE , которая является количественной характеристикой изменения цветовых параметров покрытия в процессе испытания [14–16, 22]. Величина ΔE для оранжевого покрытия ($\text{SrCrO}_4 + \text{MoCrO}_4$) значительно превышает эту величину для зеленого покрытия (Cr_2O_3).

Покрытия с Cr_2O_3 за все время испытаний в морском тропическом климате в течение 11 месяцев не разрушились, на них не наблюдалось появления трещин и пузырей, а также точек коррозии. В то же время, в процессе таких же испытаний образца, содержащего смесь SrCrO_4 и MoCrO_4 , имело место редкое появление пузырей на площади менее 1% площади всего покрытия на десятый месяц испытания. В этот месяц было зафиксировано максимальное количество осадков (1020 мм).

В соответствии с ГОСТ 9.407 свойства атмосферостойкого покрытия оцениваются совокупностью защитных и декоративных характеристик по балльной системе [23]. В ходе проведенных испытаний оранжевое покрытие показало неудовлетворительные результаты по изменению декоративных и защитных свойств с оценкой АД 5 АЗ 1, что указывает на отсутствие перспективы практического использования покрытия с этим пигментом из-за значительного изменения цветовых характеристик. Зеленое покрытие оказалось более стойким к воздействию атмосферных факторов тропического климата, что оценивается баллами АД 2 АЗ 0 [23]. Таким образом, органосиликатное покрытие с оксидом хрома в качестве пигмента соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТом в плане декоративных и защитных характеристик, и может быть использовано в условиях морского тропического климата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Органосиликатные покрытия, приготовленные по одной и той же рецептуре на основе полимерного связующего полидиметилфенилсилоксана, высокодисперсных наполнителей слюды и талька, но с различными пигментами Cr_2O_3 или SrCrO_4 и MoCrO_4 экспонировались в течение 11 мес. в условиях влажного тропического климата во Вьетнаме. Анализ цветовых характеристик покрытий, проиллюстрированных цветовыми диаграммами, позволил охарактеризовать изменение цвета покрытий, произошедшее в результате натуральных испытаний и таким образом оценить цветостойкость и атмосферостойкость покрытий. Установлено, что органосиликатное покрытие зеленого цвета, содержащее в качестве пигмента оксид хрома(III), обладает хорошими эксплуатационными характеристиками. Испытанное в тех же условиях оранжевое покрытие с пигментами SrCrO_4 и MoCrO_4 продемонстрировало неудовлетворительные результаты в ходе испытаний и не может быть рекомендовано для применения в условиях влажного тропического климата.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (№ гос. рег.: АААА-А19- 119022290091-8) и НИР Эколан Т-1.14 на тему: “Изучение влияния тропического климата на различные материалы, защищенные покрытиями на основе органосиликатных, лакокрасочных и золь-гель композиций и на устройства хранения и генерации энергии”.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

О.А. Шилова является членом редколлегии журнала “Физика и химия стекла”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харитонов Н.П., Кротиков В.А., Островский В.В. Органосиликатные композиции. Каталог-справочник. Л.: Наука, 1980. 91 с.
2. Шевченко В.Я., Шилова О.А., Кочина Т.А., Баранова Л.Д., Белый О.В. Экологически безопасные защитные покрытия для транспорта // Вестник Российской академии наук. 2019. Т. 89. № 6. С. 593–602.
3. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца, в 5-ти томах, научное издательство “Большая Российская энциклопедия”. 1992. Т. 3. стб. 805–806. Раздел: Органосиликатные материалы, органосиликатные композиции.
4. Чупина С.В., Жабров В.А. Органосиликатные материалы. СПб.: Изд-во “Литео”, 2016. 182 с.
5. Eduok U., Faye O., Szpunar J. Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of PDMS functional materials // Prog. Org. Coat. 2017. V. 111. P. 124–163.
6. Электронный ресурс: Строительный эксперт. А. Брянский. Полисилоксановые покрытия. <https://ardexpert.ru/article/109>. 19 февраля 2014. Дата обращения 17 июля 2021 г.
7. Андруцкая О.М. Актуальные вопросы производства и применения органосиликатных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 2019. № 11. С. 36–39.
8. Strissel C., Nuyken O., Dauth J., Herzig C., Lautenschläger H. Organo-modified hydropolysiloxanes for release control in silicone paper coatings. In: Organosilicon Chemistry V: From Molecules to Materials / Norbert Auner, Johann Weis (Eds). Chapter 100. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. P. 632–637.
9. Chen X., Zhou S., You B., Wu L. Ambient-curable polysiloxane coatings: structure and mechanical properties // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2011. V. 58. P. 490–500.
10. Guazzelli E., Perondi F., Criscitiello F., Pretti C., Oliva M., Casu V., Maniero F., Gazzera L., Galli G., Martinelli E. New amphiphilic copolymers for PDMS-based nanocomposite films with long-term marine antifouling performance // J. Mater. Chem. B. 2020. V. 42. № 8. P. 9764–9776.
11. Воронков М.Г., Южелевский Ю.А., Милешкевич В.П. Силоксановая связь и ее влияние на строение и физические свойства кремнийорганических соединений // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 4. С. 715–743.
12. Cotton F.A., Wilkinson G., Gaus P.L. Basic Inorganic Chemistry. V.1. 3rd Ed. Wiley, 1995, 838 p.
13. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия // Химия элементов. Т. 1. М.: Издательство Московского университета, 2007. 360 с.
14. Colour Physics for Industry / Ed. R. McDonald, Society of Dyers and Colourists, Bradford, 2nd Ed. England, 1997, 301 p.
15. Ohta N., Robertson A.R. Colorimetry: Fundamentals and Applications. Wiley-IS&T (series in imaging science and technology), 2005, 350 p.

16. Гуревич М.М., Ицко Э.Ф., Середенко М.М. Оптические свойства лакокрасочных покрытий. СПб.: Профессия, 2010, 224 с.
17. *Veetsma J.* Optical Properties of Pigments: Absorption and Scattering электронный ресурс: PROSPECTOR®. February 10, 2017. Дата обращения 16.07.2021. <https://knowledge.ulprospector.com/5871/pc-pigment-optical-properties-absorption-scattering/>
18. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977, 352 с.
19. Козлова Е.С., Сибилева С.В., Чесноков Д.В., Кутырев А.Е. Ингибиторы коррозии (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 2. С. 67–75.
20. *Raja P.B., Ismail M., Ghoreishiamiri S., Mirza J., Ismail M.C., Kakooei S., Rahim A.A.* Reviews on Corrosion Inhibitors: A Short View // Chem. Engineer. Comm. 2016. V. 203. № 9. P. 1145–1156.
21. *Hutchings J.B.* Instrumental Specification. In: Food Colour and Appearance. Springer, Boston, MA, 1994. P. 199–237.
22. *Fairchild Mark D., Pirrotta Elizabeth* (1991) Predicting the lightness of chromatic object colors using CIELAB. Color Res and Appl 16 385–393.
23. ГОСТ 9.407-2015 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Метод оценки внешнего вида. М.: Стандартиформ, 2015. <https://docs.cntd.ru/document/1200121786>. Дата обращения 18.07.2021.