

УДК 666.058.1

А.А. Яртись, Й.М. Яцишин  
Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра хімічної технології силікатів

## ОКСИДНІ ПОКРИТТЯ З РОЗЧИНІВ МЕТАЛІЧНИХ МИЛ

© Яртись А.А., Яцишин Й.М., 2001

**Розроблено оригінальний спосіб одержання металічних мил з СЖК та гідроксидів металів. Встановлено оптимальні склади декоративних розчинів, режими формування, фазовий склад, хімічні та оптичні властивості оксидних покриттів.**

**Developed an original recipe method metallic soap from SFA and metals hydroxide. Set optimum storage's of decorative solutions, forming modes, phase composition, chemical and optical properties oxide coating.**

Для декорування виробів зі скла в промисловості широко використовуються покриття різної природи. Одним з таких покриттів є люстрові фарби, що утворюють на поверхні скла тонку забарвлену плівку. При цьому певною мірою підвищується механічна міцність скла, запобігається поява подряпин. За своєю хімічною природою люстри – це металічні мила складних ефірів колофонових кислот, які становлять основу кислих смол, (таких, як каніфоль, копал, сандрак). Таким чином, люстри це розчини органічних сполук з металами Bi, Sn, Fe, Cu, Ag, Au, Al, Pb, Cr, U, Mn тощо, які при змішуванні в різних співвідношеннях надають люстрам багату кольорову гаму.

Відомо два основні способи приготування люстрів [1]. Перший спосіб полягає в тому, що в розчині солей металів при нагріванні поступово вливають розчин лужного смоляного мила. Нерозчинне смоляне мило відповідного металу або резинат випадає в осад. Осад висушують і зберігають в темноті або готують з нього люстри розчиненням у відповідному розчиннику. Цей спосіб оснований на нерозчинності у воді металічних мил.

Другий спосіб використовують в тому випадку, коли солі металів, наприклад, вісмуту, олова тощо, здатні гідролізуватися водою. Тоді резинати отримують топленням смоли при температурі 180–200 °С з порошком солі легкої кислоти відповідного металу.

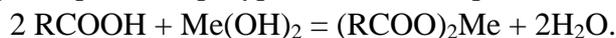
Наведені способи отримання люстрів, внаслідок використання солей металів мають ряд недоліків. Перший – передбачає тривалий процес миловаріння, отримання і сушіння резинатів металів. Другий – відбувається лише при високій температурі, що вимагає значних енерговитрат, використання токсичного розчинника і супроводжується виділенням токсичних речовин – оксидів азоту, хлороводню, оцтової кислоти.

Метою дослідження є створення способу одержання люстрових фарб, в якому використання нових вихідних речовин дасть змогу знизити температуру взаємодії, уникнути утворення токсичних речовин. В остаточному результаті це дасть можливість зменшити енерговитрати, покращити умови праці, прискорити виготовлення люстрових фарб.

Для одержання металічних мил Fe, Co, Mn, Ni запропонований спосіб взаємодії органічної кислоти з гідроксидом металу в середовищі вуглеводневого розчинника.

Досліджено умови одержання металічних мил з синтетичних жирних кислот, фракції C<sub>10</sub>–C<sub>16</sub> ГОСТ 23239–89, розчинних солей заліза, кобальту, нікелю, марганцю та гідроксиду натрію. Для встановлення закономірностей одержання металічних мил було проведено дві

серії дослідів: 0,05П та 1,0Ш. В серії 0,05П концентрація розчинів солей і гідроксиду натрію становила 0,05 г-екв/л і гідроксид до розчину солі додавали повільно, по краплях. В серії 1,0 Ш концентрація становила 1,0 г-екв/л, а гідроксид додавали швидко, струменем. Одержували металічні мила в реакторі, використовуючи суспензію гідроксиду металу і розчин СЖК в уайт-спіриті при температурі 60–100 °С за реакцією:



Органічний шар відокремлювали від водного промиванням невеликою кількістю води і сушили методом азеотропної відгонки. Аналіз отриманих розчинів проводили згідно з ГОСТом 1003–73.

Одержання покриттів з люстрових фарб належить до піролітичних процесів. Тому одним з чинників, що визначають якість та декоративні властивості покриттів, є в'язкість фарби. Встановлено, що найбільш технологічними є фарби, з в'язкістю в межах 3,7–4,7 МПа·с<sup>-1</sup> при вмісті металу не менше ніж 0,5 %.

При отриманні оксидних покриттів з люстрових фарб важливе значення має правильний вибір режиму формування покриття. При високій температурі термообробки ступінь впровадження оксидної плівки в скло стає дуже високим, результатом чого може бути втрата забарвлення [2]. І навпаки, низька температура термообробки не дає змоги створити перехідний шар на поверхні скла, що проявляється в поганих адгезивних властивостях покриття. Для встановлення оптимальних режимів формування покриття були зняті дериватограми солей кобальту, марганцю, нікелю (рис. 1). Солі були отримані переосадженням з розчину уайт-спіриту в ацетон. Дериватограми для всіх солей мають однаковий характер. При температурах 70–90 °С спостерігається максимум на кривих тиску, що відповідає випаровуванню залишку розчинника. Максимум на кривій ДТА при 180–200 °С свідчить про окиснення солей, яке повністю закінчується при 250–315 °С.

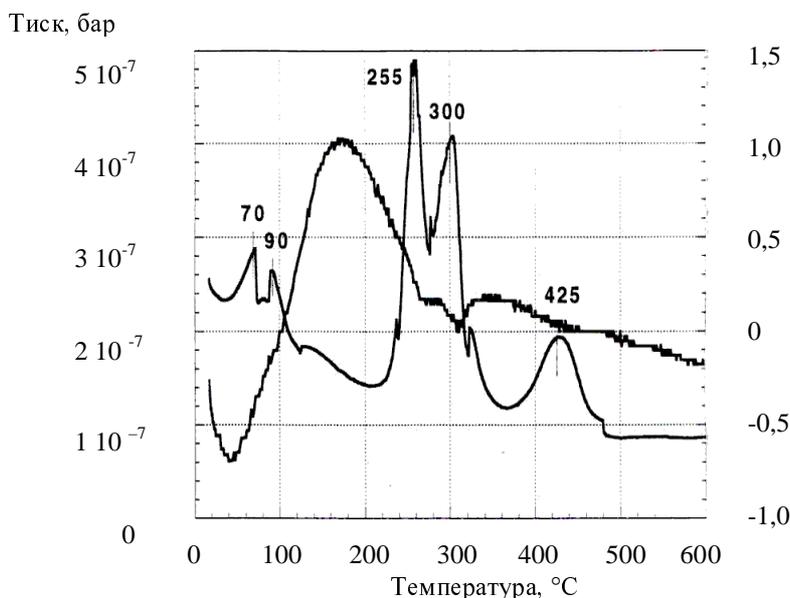
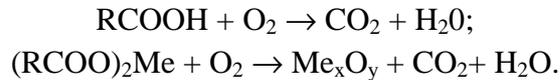


Рис. 1. Дериватограма марганцевого мила

До складу декоруючого розчину входять органічний розчинник, каніфоль та металічне мило. При термообробці нанесеного на поверхню скла декоруючого розчину відбувається ряд процесів. До температури 140–150 °С випаровується розчинник і розтоплюється суміш

каніфолі та металічного мила. Цей розтоп утворює на поверхні скла однорідну тонку плівку. Ця стадія має важливе значення для отримання якісного покриття з підвищеним блиском. При підвищенні температури до 315 °С відбувається розклад каніфолі та металічного мила:



Подальше нагрівання забезпечує утворення стійкого оксидного покриття. Оскільки реакції розкладу компонентів декоруючих розчинів відбуваються при участі кисню, то середовище термообробки повинно бути окислювальним. Температура формування оксидного покриття тісно пов'язана з температурою пом'якшення скла. В дослідженнях як підклад використовували листове 2 мм скло. Повністю сформованим вважається покриття, яке має інтенсивне забарвлення, високу адгезію до підкладу при відсутності деформацій, пов'язаних з пом'якшенням скла при високій температурі.

Для отримання оксидних покриттів Fe, Co, Ni, Mn оптимальним є такий режим формування: скловиріб з нанесеним декоруючим розчином вноситься в холодну муфельну піч з достатньою вентиляцією і поступово нагрівається до 560–580 °С з витримкою 5 хв, і потім охолоджується до кімнатної температури (відпалом). Цей режим формування дає змогу отримувати оксидні покриття Fe, Co, Ni, Mn жовтого і сірого тонів.

Отже, в результаті формування покриттів на поверхні скла утворюється тонка однорідна плівка. Фазовий склад отриманих покриттів досліджували за допомогою рентгенофазового аналізу. Аналіз дифрактограм показав, що при використанні розчинів на основі заліза утворене покриття містить дві кристалічні фази:  $\alpha$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (основна) та  $\gamma$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В інших випадках утворюються кристалічні плівки Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, відповідно. Криві спектрального пропускання отриманих покриттів зняті на спектрофотометрі SPEKOL ZV в області 200–1 200 нм (рис. 2). Всі оксидні плівки мають високе світлопропускання у видимій області спектра і практично непрозорі в ультрафіолетовій області. На кривій світлопропускання плівок Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при 300 нм спостерігається незначний максимум, покриття, отримані з розчинів на основі заліза та нікелю, повністю поглинають ультрафіолетове випромінювання, а пропускання зміщене в довгохвильову область спектра.

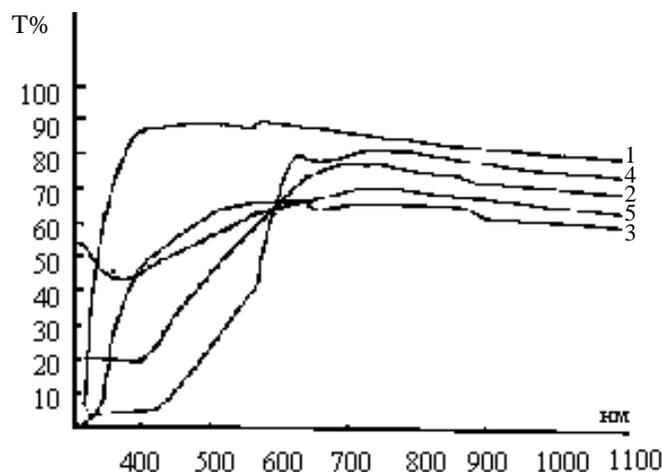


Рис.2 Криві спектрального пропускання скла:  
1 – вихідного; 2– з покриттям Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – NiO; 4 – Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5 – Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Водостійкість скла з оксидними покриттями визначали за ГОСТом 10134 – 82. Втрата маси скла з нанесеним оксидним покриттям становила  $(1,2-1,3)10^{-3}$  г/см<sup>2</sup>, що відповідає першому гідролітичному класу.

Таким чином, встановлено фазовий склад оксидних покриттів на склі утворених при 580 °С. Це термодинамічно стійкі при даних умовах сполуки: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Нанесені на поверхню скла оксидні покриття надають йому не тільки декоративний ефект, а й нові властивості: скло стає корозійно стійким, поглинає ультрафіолетове випромінювання. Це дає змогу рекомендувати скла з оксидними покриттями на основі розчинів, отриманих при взаємодії гідроксидів заліза, кобальту, нікелю, марганцю з синтетичними жирними кислотами для використання в декоративних та інсоляційних цілях.

1. Визир В.А. *Керамические краски*. – К., 1964. – 252 с. 2. Хладек И., Сове Л., Тругложоровский З.Н. *Декорирование фарфоровой посуды*. – Л., 1990. – 160 с.

УДК 667.6+678.84

**Н.В. Мережко**

Київський національний торговельно-економічний університет

## **СТІЙКІСТЬ КРЕМНІЙОРГАНІЧНИХ ПОКРИТТІВ ДО ДІЇ МІНУСОВИХ ТА ЗНАКОЗМІННИХ ТЕМПЕРАТУР**

© Мережко Н.В., 2001

**Вивчено експлуатаційні властивості кремнійорганічних покриттів для фенопластів до дії мінусових та знакозмінних температур.**

**Is investigated service properties silikatorganic compound of covers for plastic before effect negative and singles changes of temperatures.**

Під час експлуатації покриттів неминує відбуватися руйнування (старіння), яке пов'язано з перебігом у плівках незворотних хімічних та фізичних процесів під впливом зовнішніх і внутрішніх факторів. Зовнішні ознаки руйнування покриттів – розтріскування, відшарування, втрата глянцею, зміна кольору і под. Під час старіння змінюються практично всі властивості покриттів: механічні, хімічні, електричні, оптичні, антикорозійні тощо. На певній стадії старіння покриття перестає виконувати свої захисні функції і потребує заміни. Тому проблема довговічності має не лише науково-технічний інтерес, а й велике економічне значення.

Вибір підкладок зумовлений збільшенням виробництва полімерних композиційних матеріалів і жорсткими умовами їх експлуатації, що викликало гостру необхідність у створенні для них захисних покриттів різного цільового призначення.

Суттєва перевага кремнійорганічних покриттів у даному разі полягає в тому, що на поверхні полімерів зрештою формується плівка із оксидів і силікатів, яка характеризується високою корозійною стійкістю і не викликає екологічних порушень.

Формування покриттів на полімерних підкладках з різними функціональними групами в поверхневому шарі та особливості адгезійної взаємодії цікавить і теоретиків.