



Ministry of Culture of Russian Federation
The Federal State Educational
Government-Financed Institution of Higher Education
Saint-Petersburg State Institute of Film and Television

HIGH-END TECHNOLOGIES OF FUNCTIONAL MATERIALS

**II INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND TECHNICAL
CONFERENCE WITH YOUNG SCIENTISTS**

October 14–16, 2015

Abstracts

**Saint-Petersburg
2015**

Министерство культуры Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения»

НАУКОЕМКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**II МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
КОНФЕРЕНЦИЯ С УЧАСТИЕМ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ**

14–16 октября 2015 г.

Тезисы докладов

**Санкт-Петербург
2015**

УДК 66.017+620.22
ББК 30.3
Н34

Программный комитет конференции

д-р техн. наук, проф. Бабкин О. Э. (РФ, Санкт-Петербург) – председатель
программного комитета, научный руководитель конференции
д-р хим. наук, проф. Власов Е. А. (РФ, Санкт-Петербург)
д-р хим. наук, проф. Ивахнюк Г. К. (РФ, Санкт-Петербург)
д-р техн. наук, проф. Мнацаканов С. С. (РФ, Санкт-Петербург)
д-р техн. наук, проф. Морозов Л. Н. (РФ, Иваново)
д-р техн. наук, проф. Строкова В. В. (РФ, Белгород)
д-р техн. наук, проф. Стоянов О. В. (РФ, Казань)
д-р физ.-мат. наук, проф. Ястребов С. Г. (РФ, Санкт-Петербург)
Dr. Sc. Suprun W. J., (Germany, Leipzig)

Редакционная коллегия

д-р техн. наук, проф. Бабкин О. Э. (отв. ред.)
д-р хим. наук, проф. Ивахнюк Г. К. (зам. отв. ред.)
канд. техн. наук Ильина В. В. (отв. секр.)

Н34 **Наукоемкие технологии функциональных материалов:** Тезисы докладов
II Международной научно-технической конференции с участием молодых ученых,
14–16 октября 2015 г. / редкол.: О. Э. Бабкин (отв. ред.) [и др.]. – СПб.: СПбГИКиТ,
2015. – 61 с.

ISBN 978-5-94760-172-5

В сборнике представлены тезисы докладов участников конференции, посвященных
исследованиям в области современного материаловедения и технологии материалов.

УДК 66.017+620.22
ББК 30.3



Научный руководитель конференции
профессор, доктор технических наук,
академик Международной академии наук
экологии, безопасности человека и природы

Олег Эдуардович Бабкин

К участникам конференции

Коллеги!

Рад приветствовать вас на уже ставшей традиционной конференции, посвященной современному материаловедению и развитию эффективных высокотехнологичных производств.

Нас объединяет общность интересов – мы занимаемся научно-исследовательскими разработками в области современных технологий, создаем новые материалы, новые функциональные продукты для людей и ради людей, мы воспитываем новое поколение науки – будущих ученых, от которых общество будет ждать в ближайшее время новых открытий и свершений на благо человека и человечества. Не случайно в названии нашей конференции появилось уточнение – с участием молодых ученых: ведь истинный ученый живет в своих учениках, и истинная слава ученого – в открытиях его воспитанников, его последователей, его учеников.

Мы работаем на стыке науки и практики, создаем новые наукоемкие технологии, разрабатываем новые материалы, занимаемся педагогикой. Сегодня мы собрались для обмена опытом и знаниями, для консолидации усилий по возрождению и поднятию престижа науки и высшего образования, для развития отечественного производства и укрепления его конкурентоспособности на мировом рынке. Наши цели одновременно и глобальны, и конкретны – мы развиваем науку знания и науку сознания, науку созидания и процветания нашего общества.

ВЫБОР ФОТОИНИЦИАТОРА В УФ-ОТВЕРЖДАЕМЫХ ОГНЕЗАЩИТНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Аннотация. Рассмотрены особенности выбора фотоинициатора в огнезащитных композициях, получаемых по технологии УФ-отверждения.

Ключевые слова: фотоинициаторы, вспучивающиеся композиции, УФ-отверждение.

Сегодня пассивная огнезащита представлена, в основном, огнезащитными вспучивающимися композициями (ОВК) – покрытиями, которые под воздействием высоких температур образуют изолирующую пену на поверхности защищаемого материала, предотвращая тем самым его возгорание, снижая нагрев и дымообразование.

Традиционная рецептура таких покрытий включает низкомолекулярный олигомер, реактивный разбавитель, фотоинициатор, синергетик, добавки, наполнители и пигменты.

Проблема подбора фотоинициатора заключается в возможности поглощения частицами наполнителя и фотоинициатором УФ-лучей в одной и той же области спектра. Кроме того, ОВК должны иметь большую толщину, что может сказаться на качестве полимеризации в глубоких слоях покрытия [1].

Целью данной работы было рассмотрение особенностей выбора фотоинициатора в огнезащитных композициях, получаемых по технологии УФ-отверждения. Исследование проводили в соответствии с методикой, описанной в [2].

Полученные данные показывают, что интенсивность поглощения ультрафиолетового излучения меняется в зависимости от соотношения пленкообразователь/наполнитель в различных областях УФ-спектра. При измерении напрямую от источника во всех четырех областях пропускания наблюдаются значения, отличные от нуля. Полиэтиленовая подложка задерживает излучение в областях UV-B и UV-C, интенсивность в областях UV-A и UV-V снижается на 23 и 19% соответственно. При измерении через образец с одним только пленкообразователем обнаруживается понижение в областях UV-A (на 32%) и UV-V (на 24%). Наполненные композиции пропускают УФ-излучение только в областях UV-A и UV-V, причем чем выше содержание наполнителя, тем меньше интенсивность пропускания. При создании огнезащитных полимерных композиций по технологии УФ-отверждения целесообразно использовать фотоинициаторы, имеющие максимум абсорбции ультрафиолетового излучения в длинноволновой области УФ-спектра – 315–450 нм.

Список литературы

1. Зыбина О. А., Варламов А. В., Мнацаканов С. С. Проблемы технологии коксообразующих огнезащитных покрытий: монография. Новосибирск: Центр развития научного сотрудничества, 2010. 50 с.
2. Максимова М. А. Разработка пигментированных систем УФ-отверждения для промышленных покрытий: автореф. дис. ... канд. техн. наук (05.17.06). СПбГУКиТ. СПб., 2013.

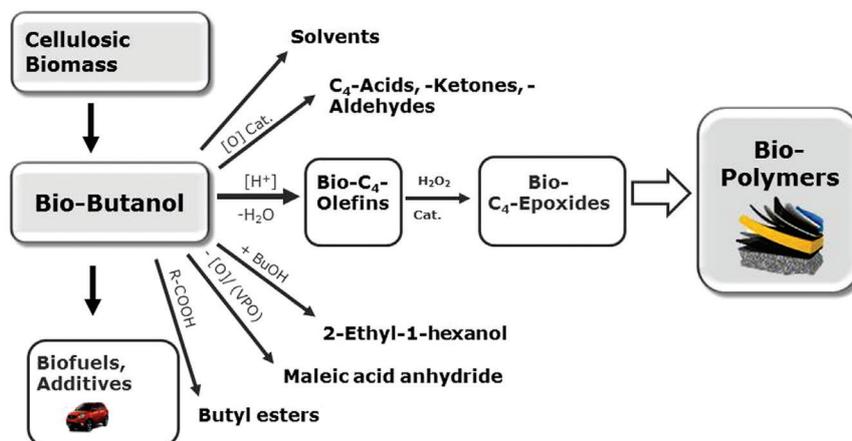
BIO-BUTANOL: RAW MATERIAL FOR THE FINE AND POLYMER CHEMISTRY

Abstract. This contribution provides a technical description of bio-butanol manufacturing. The world market of bio-butanol and the application of some selected C_4 -monomers will discuss.

Keywords: bio-butanol, fuels, fine chemicals, C_4 -monomers.

Renewable sources for fuels and chemicals must be developed as reserves of non-renewable petroleum feed stocks diminish, and biomass resources are promising alternatives to meet these demands. Bio-butanol is currently recognized as a renewable organic resource of exceptional promise [1;2]. The main reason that it has found attracted stronger market interest up to now is that conventional fermentative technologies have generally involved acceptable conversion rates that have made large-scale production economically valuable.

This contribution provides a technical description of the range of commercial products that can be accessed from bio-butanol, with specific emphasis on n-butanol derived from renewable sources: n-butanol itself and primary derivatives such as C_4 -oxygenates in which the oxygen functionality of the molecule is retained have mainstream applications in the solvent, polymer, fuel oxygenate, and/or specialty chemical markets, while butanol dehydration products such as butene-isomere and butadiene present additional opportunities in the hydrocarbon fuels and synthetic elastomers markets. The volume and value of these markets are noted and specific applications of second-generation n-butanol derivatives will present. Selected technologies for the conversion of butenes into other valuable C_4 -monomers will discuss and current bio-butanol producers and technology providers will be identified and profiled. 1-Butene or mixture of butene-isomers can be catalytic oxidized to give maleic acid, the dehydration of which gives maleic anhydride. Both the acid and the anhydride are capable of condensation, addition, and ring-opening polymerization reactions, and thus have found application in specialty resins and co-polymers with a broad range of uses.



Derivative markets for bio-butanol, bio-butenes and C_4 -epoxydes

Epoxidation of the reactive double bond of butene gives butylene oxide (Fig.), which finds application in poly(C₂-C₄ oxide) polymers and co-polymers, gasoline additives, and as an acid scavenger for halogenated polymers and hydrocarbons.

References

1. *Breitkreuz K., Menne A., Kraft A.* New process for sustainable fuels and chemicals from bio-based alcohols and acetone // *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 2014. Vol. 10. P. 1484–1496.
2. *Mascal M.* Chemicals from bio-butanol: technologies and markets // *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 2012. Vol. 6. P. 483–493.

УДК 691.175.5

П. С. Баскаков, К. П. Мальцева, В. В. Строкова
Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова,
Белгород, РФ
e-mail: rockbas@ya.ru

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВЫХ ДИСПЕРСИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ЦЕМЕНТНЫХ СУБСТРАТОВ

Аннотация. В докладе изложены материалы исследований контактной зоны взаимодействия водной акриловой дисперсии с цементными подложками различных сроков твердения.

Ключевые слова: водно-дисперсионные краски, полимеризация, повышение адгезии, выбор акриловой дисперсии.

Покрyтия, получаеmые посредством полимеризации водно-дисперсионных (ВД) красок на цементных поверхностях, являются основным строительным инструментом для отделки интерьеров и фасадов. Они используются как при строительстве новых зданий и сооружений, так и при ремонте старых. Разрабатываемые водно-дисперсионные краски строительного назначения должны обеспечивать надежное сцепление с цементным основанием различного срока твердения.

В свою очередь современное производство ставит основной целью разработки рецептур ВД красок уменьшение содержания главных ценообразующих компонентов – акриловых дисперсий и диоксида титана. Однако поведение таких красок при смачивании высокопористых цементных подложек оставляет желать лучшего. При изменении влажности в помещении такие лакокрасочные покрытия непременно отслоятся [1].

Для прочной структуры покрытий и повышенного межмолекулярного взаимодействия ВД краска должна обладать следующими характеристиками:

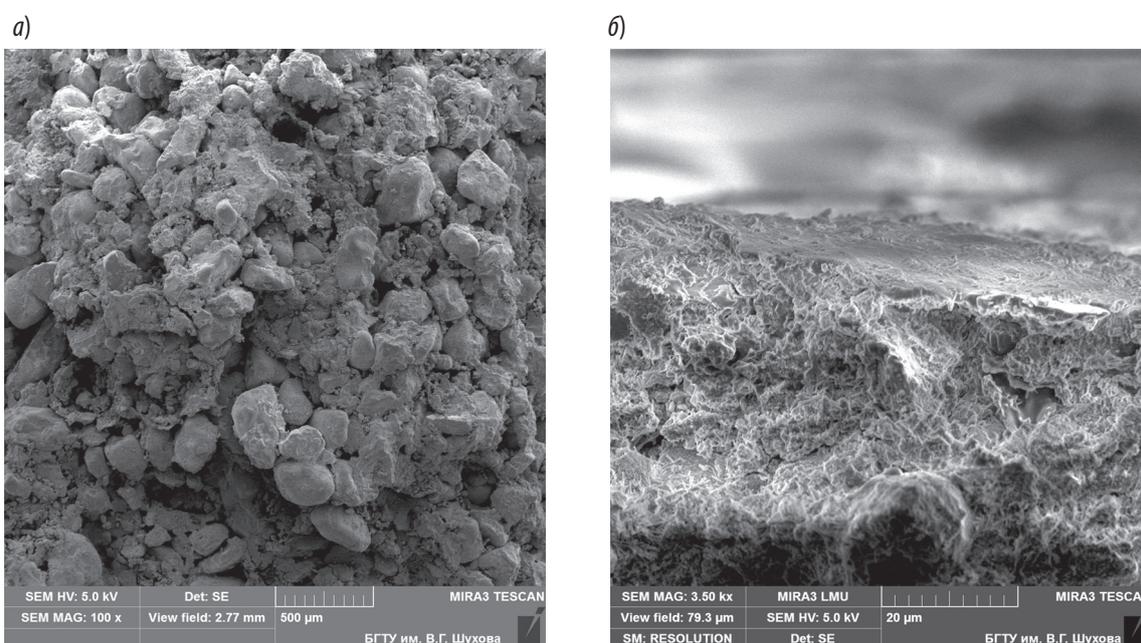
- обеспечивать капиллярный эффект проникновения краски в пористые подложки;
- блокировать щелочные выделения цементных штукатурок и шпатлевок;
- ингибировать впитывающую способность цементных оснований.

В работе были использованы следующие способы повышения эффективности проведения процесса полимеризации ВД красок на поверхности цементных субстратов:

- рациональный выбор акриловых дисперсий, при условии, что размер частиц полимера не должен превышать 0,05 мкм;
- снижение вязкости, обеспечение доступа кислорода из воздуха с помощью уменьшения толщины покрытий;
- регулирование поверхностных свойств ВД красок для улучшенного смачивания гидрофильных поверхностей;
- снижение плотности ВД краски для увеличения впитывающей способности основания.

В работе были использованы цементные штукатурки трех возрастов: № 1 (срок твердения более 2-х лет), № 2 (12 мес.), № 3 (7 сут). Анализ показал, что по мере повышения сроков твердения цементных систем снижается рН водной вытяжки: для образцов №№ 3; 2; 1 – 12,9; 12,1; 11,3 соответственно, что обусловлено снижением щелочных выделений. Этими данными необходимо руководствоваться при разработке ВД красок и грунтовок для нанесения на цементные поверхности различных сроков твердения.

Эти данные использовались для изучения процесса полимеризации стирол-акриловой дисперсии АС-10 («Краски КВИЛ») на поверхности цементного композита.



Особенности поверхности штукатурного композита до (а) и после (б) нанесения разбавленной водой акриловой дисперсии

На рисунке наглядно видно, что разбавленная водой акриловая дисперсия АС-10 полностью покрывает собой поверхность цементного камня, закупоривает поры и выравнивает поверхность материала. Это способствует повышению адгезии последующего нанесённого лакокрасочного материала с высоким ОКП [2], сравнимое с применением дорогой низконаполненной краски.

Список литературы

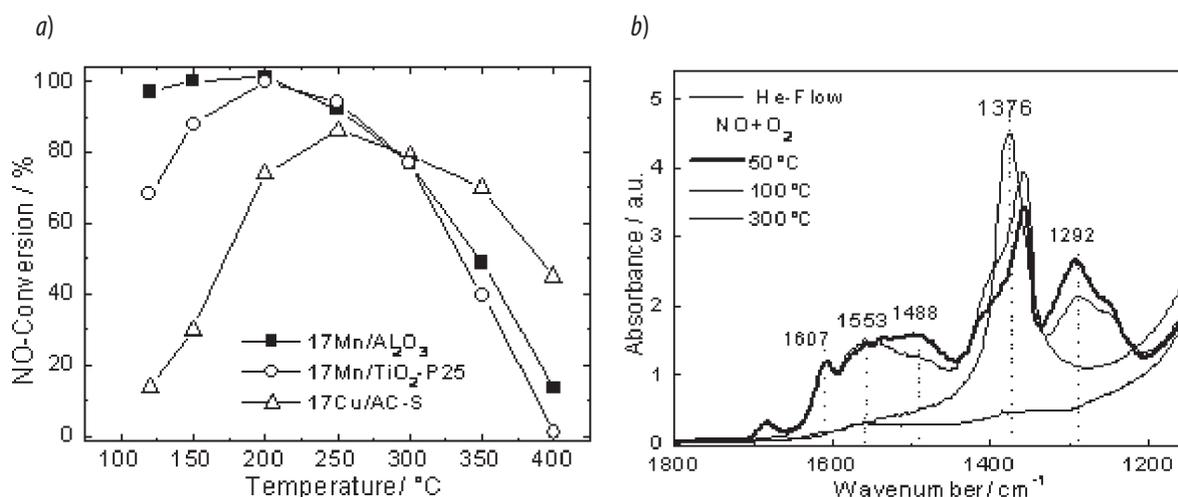
1. Толмачев И. А., Петренко Н. А. Водно-дисперсионные краски: краткое руководство для инженеров-технологов. М.: Пэйнт-Медиа, 2010. 106 с.
2. Нечаев А. Ф., Стрельцова Т. П., Мухачева В. Д., Ломаченко С. М. Некоторые аспекты агрегативной устойчивости пигментных суспензий // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2010. № 2. С. 122–124.

LOW TEMPERATURE NH₃-SCR ON SUPPORTED COPPER AND MANGANESE OXIDES CATALYSTS

Abstract. A comprehensive study was carried out on MnO_x/TiO₂, CuO_x/Al₂O₃ and Cu/active carbon catalysts to understand the catalytic activity of transition metal oxides and the effect of support in the NH₃-SCR of NO_x.

Keywords: DeNO_x-SCR, CuO_x, MnO_x, heterogeneous catalysis

The selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH₃ in the presence of excess oxygen has been well proven and performed at a commercial scale in the removal of NO_x from stationary sources [1; 2]. The development of low-temperature SCR catalysts has become one of the hottest topics in the past decade, because this kind of catalysts can be used downstream after the desulfurizer in order to avoid the gas reheating and improve the SCR economics.



Conversion of NO over supported Mn and Cu catalysts (a) and DRIFT-spectra of 17Mn/TO₂ after saturation with NO+O₂ flow (b)

In the present work a series of catalysts with 17 wt.-% of metal supported on alumina titania and active carbon has been prepared and characterized by XRD, N₂-adsorption, NO_x-TPD and NH₃-TPD methods. The activity of the catalysts for NH₃-SCR was evaluated using a model gas containing 500 ppm of NO and NH₃ and 5 vol.-% of O₂ at GHSV = 30000 h⁻¹ in a fixed bed flow reactor. The product gas was continuously analyzed by on-line IR-spectroscopy. SCR screening results at the identical reaction conditions in temperature range of 120-400 °C and NO_x-TPD investigations, show that the loading of CuO_x onto alumina and active carbon lead to the highly SCR performance and lower N₂O-selectivity which can be attributed to the moderate red/ox activity of Cu oxide in the comparisons to MnO/TiO₂ counterpart (Fig. a). In situ DRIFT-spectra for all investigated samples following stepwise NO or NO₂ adsorption in temperature

range of 100-400 °C unambiguously prove that adsorbed surface NO₂-species are essential for the formation of ammonia nitrate and their further undesirable decomposition to N₂O (Fig. b). Both factors, i.e. (i) the higher catalytic activity on Mn oxide toward oxidation of NO to NO₂; and (ii) the higher ability of titanium oxide toward adsorption of NO_x likely contributed to the higher NO conversion with high selectivity of N₂O formation over Mn/TiO₂ catalyst. Our results illustrate that the enhancement in oxidation activity of Mn- and Cu-oxide and change of support nature seem to be reason for the higher NH₃-SCR-efficiency of Mn and Cu catalyst at low temperature.

References

1. Wang X., Zheng Y., Lin J. Highly dispersed Mn-Ce mixed oxides supported on carbon nanotubes for low-temperature reduction of NO with NH₃. // *Cat. Comm.* 2013. Vol. 37. P. 96–99.
2. Schill L., Putluru S. R., Fehrmann R., Jensen A. D. Low-temperature NH₃-SCR of NO on mesoporous MnOFeO/TiO₂ catalysts // *Cat. Lett.* 2014. Vol. 144. P. 395–402.

УДК 546.72+546.73

Е. А. Авчинникова, С. А. Воробьева

Учреждение Белорусского государственного университета
«НИИ физико-химических проблем»,
Минск, Республика Беларусь
e-mail: jenaenta@tut.by

Ю. А. Федотова, В. Г. Баев

Национальный научно-учебный центр физики частиц и высоких энергий
Белорусского государственного университета,
Минск, Республика Беларусь

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОЧАСТИЦ FECO, FECO-CU, FECO-AG, FECO-AU

Аннотация. В работе представлены результаты исследования морфологии, фазового состава и магнитных характеристик композиционных наночастиц FeCo, FeCo-Cu, FeCo-Ag, FeCo-Au, полученных методом контактного восстановления.

Ключевые слова: наночастицы, железо, кобальт, медь, серебро, золото, контактное восстановление.

Целью исследования явились отработка методов получения и исследование морфологии, фазового состава и магнитных характеристик наночастиц FeCo, FeCo-Cu, FeCo-Ag, FeCo-Au, которые могут использоваться в качестве магнитоактивных материалов в биомедицине, магнитно-резонансной томографии, фототерапии, устройствах хранения данных с высокой плотностью [1].

Для синтеза композиционных наночастиц FeCo смесь солей кобальта (II) и железа (III) восстанавливали натрий борогидридом. Наночастицы FeCo-Cu, FeCo-Ag, FeCo-Au получали контактным восстановлением наночастицами FeCo сульфата меди, нитрата серебра и золотохлористоводородной кислоты.

Физико-химические свойства полученных наночастиц изучались методами трансмиссионной электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, Мессбауэровской спектроскопии и вибрационной магнитометрии.

В соответствии с результатами трансмиссионной электронной микроскопии образцы FeCo (1:1 и 1:3) и FeCo-Au характеризуются бимодальным распределением частиц по размерам со средним диаметром 6,4–7,8 нм и 26,7–31,6 нм. Размер наночастиц FeCo-Cu и FeCo-Ag составляет 21,5 и 26,8 нм соответственно. По результатам рентгенофазового анализа все образцы содержат сплав FeCo, CoFe_2O_4 , FeO(OH), FeO, а также Cu, Cu_2O (FeCo-Cu), Ag (FeCo-Ag), Au (FeCo-Au). Методом Мессбауэровской спектроскопии установлено, что частицы FeCo представляют собой сложную композицию из сплава FeCo, феррита кобальта и оксидов железа, что подтверждает данные рентгенофазового анализа. При этом в случае композиционных наночастиц FeCo-Ag, FeCo-Au и FeCo-Cu сигнал индивидуального FeCo (ядро) практически не наблюдается. Методом вибрационной магнитометрии показано, что образование оболочек немагнитных металлов Ag, Au и Cu приводит к росту коэрцитивной силы наночастиц FeCo (ядро).

Таким образом, в результате проведенного исследования отработана методика получения наночастиц FeCo, FeCo-Cu, FeCo-Ag, FeCo-Au. Исследованы морфология, фазовый состав и магнитные характеристики синтезированных образцов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X14Д-005).

Список литературы

1. Peng D. L. Preparation and magnetic characteristics of size-monodispersed Fe-Co alloy cluster assemblies // J.Alloys Compd. 2009. Vol. 469. P. 276–281.

УДК 667

О. Э. Бабкин, Е. Д. Мыскина

Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения,

Санкт-Петербург, РФ

e-mail: obabkin@rambler.ru

ИЗУЧЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ СТИРОЛСОДЕРЖАЩИХ ЛАТЕКСОВ

Аннотация. Изучение пленок на основе стиролсодержащих латексов, модифицированных кремний-органическими и алкидными полимерами, указало на возможность улучшения эксплуатационных характеристик материалов на их основе, а также обнаружило и объяснило новые механизмы пленкообразования.

Ключевые слова: гибридные материалы, стиролакриловый латекс, бутадиенстирольная дисперсия, низкомолекулярные кремнийорганические добавки, силиконовые смолы, алкидная смола, механизм пленкообразования, метилфенилполисилоксановая смола.

Улучшение эксплуатационных характеристик защитных покрытий является одной из важнейших задач современного химического производства. Это возможно либо синтезом новых пленкообразующих компонентов, либо модификацией уже имеющихся.

В данной работе рассмотрены два способа модификации: низкомолекулярными силанами готовых лакокрасочных материалов и модификация пленкообразующих полимеров силиконовыми и алкидными смолами.

Показано, что оба механизма модификации материалов силиконами улучшают такие защитные свойства покрытий, как гидрофобность, паропроницаемость, стойкость в камере соляного тумана. Также показано, что в пленке на основе бутадиенстирольного латекса, модифицированной силиконовой смолой, при низких концентрациях смолы она находится в верхнем слое пленки и с увеличением концентрации распределяется по всему объему. В случае стиролакрилового латекса она сразу равномерно распределяется по всему объему пленки [1].

Изучение твердости гибридных пленок на основе стиролакрилового латекса и алкидной смолы показало, что в интервале содержания алкидной смолы 50–80 масс.% происходит резкое уменьшение значений твердости. Видимо, это можно объяснить тем, что при таком содержании смолы в гибридной композиции при высыхании уменьшается степень сшивки окислительной полимеризации тощей алкидной смолы. Это может быть связано с тем, что двойные связи алкидной смолы блокированы и не подвержены окислительной полимеризации [2].

Список литературы

1. Бабкин О. Э., Мыскина Е. Д. Пленки на основе бутадиенстирольного и стиролакрилового латексов, модифицированных метилфенилполисилоксановой смолой // ЛКМ и их применение. 2013. № 9. С. 33–35.
2. Бабкин О. Э., Мыскина Е. Д., Чезлов И. Г. Изучение пленок на основе стиролакриловой дисперсии и раствора тощей алкидной смолы // ЛКМ и их применение. 2015. № 9. С. 22–25.

УДК 667.6

Л. А. Бабкина, В. П. Великуденичева
Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения,
Санкт-Петербург, РФ
e-mail: Valery9157@yandex.ru

ПУТИ РЕШЕНИЯ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ УФ-КОМПОЗИЦИЙ LED-ОТВЕРЖДЕНИЯ

Аннотация. Технология создания УФ-маникюра LED-отверждением позволяет получать покрытия с высокими эксплуатационными и декоративными свойствами. Главным препятствием на пути разработки и внедрения покрытий является низкая прочность сцепления полимерного покрытия LED-отверждения с ногтевой пластиной, поэтому изучение влияния таких факторов, как компонентный состав УФ-композиций, подготовка поверхности, толщина покрытия на основной критерий покрытий – адгезионную прочность, является определяющим.

Ключевые слова: УФ-отверждение, адгезия, покрытия.

Способ отверждения покрытий под воздействием ультрафиолетового излучения в настоящее время активно используется как в медицине, печатной промышленности, так и для формирования защитных покрытий различного назначения или декоративной отделки поверхностей.

В последние годы все большую популярность приобретают УФ-источники на базе светодиодов – технология UV LED, отличающаяся использованием излучения большей длины волны УФ-диапазона 365–410 нм и, соответственно, применением композиций отличного от традиционной технологии состава [1]. Использование технологии LED-отверждения позволяет обеспечить более точный контроль отверждения, снизить энергозатраты, продлить срок службы аппаратуры, не говоря уже об экологических преимуществах по сравнению с ртутными лампами, благодаря чему и представляется весьма перспективным направлением.

Защитное действие, долговечность и устойчивость формируемых покрытий к условиям эксплуатации существенно зависят от их адгезионной прочности. Адгезия – это поверхностное явление, заключающееся в возникновении физического и химического взаимодействия между покрытием и подложкой при их молекулярном контакте, приводящее к образованию новой системы – адгезионного соединения, а адгезионная прочность – работа, необходимая для разрушения этой системы [2].

Использование в ЛКМ УФ-отверждения 100%-х реакционноспособных веществ, способных отверждаться в считанные секунды под воздействием УФ-излучения, может привести к образованию высоких внутренних напряжений, вследствие которых возможно возникновение проблем с адгезией к таким поверхностям, как металл или пластик.

В свою очередь, на адгезионные свойства получаемых покрытий оказывают наибольшее влияние рецептура ЛКМ, природа и состояние подложки, а также условия нанесения и формирования покрытий. Таким образом, варьируя состав композиции, изменяя состояния подложки и толщину покрытия, возможно направленное изменение как эксплуатационных, так и адгезионных свойств.

Список литературы

1. URL: <http://www.publish.ru> (дата обращения: 01.08.2015).
2. Вакула В. Л., Притыкин Л. М. Физическая химия адгезии полимеров. М.: Химия, 1984. 224 с.

УДК 66.097:661.96

Е. А. Власов, Ю. Н. Нагурянская
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет), Санкт-Петербург, РФ
e-mail: yulchik-n@yandex.ru

ФОРМИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ

Аннотация. В работе изучено влияние температуры и времени оксидирования на формирование оксидных пленок на поверхности сплавов и их физико-химические свойства (толщину, массу). Исследована каталитическая активность оксидных пленок в реакциях окисления CO, H₂ и CH₄.

Ключевые слова: сплавы, металлы, оксидирование, оксидная пленка, реакции окисления, толщина, масса.

© Власов Е. А., Нагурянская Ю. Н., 2015.

Одним из путей интенсификации каталитических процессов является замена гранулированных катализаторов на пластинчатые или на блочные сотовой структуры, что позволяет сократить объем реакторов почти в 2 раза и массу катализатора в единице объема до 4 раз [1].

Блочные и пластинчатые катализаторы, как правило, представляют собой керамический или металлический носитель (первичный) заданной геометрической формы, на поверхности которого адгезионно закреплен пористый слой оксидного композита, выполняющего роль катализатора или вторичного носителя для последующего нанесения активных компонентов (NiO , CuO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , Pt, Pd, Ru). Известно [2], что на поверхности металлов и сплавов имеется оксидная пленка, которая выполняет защитную функцию, предотвращая коррозию металлов в процессе их эксплуатации. Учитывая, что такие перспективные для катализа сплавы, как латунь (Л63), стали различных марок (X18H10T, X20H80) и другие, содержат в своем составе медь, хром, никель, железо, оксиды которых и формируют поверхностные пленки, проводя дополнительное (принудительное) оксидирование путем отжига металлов и сплавов в воздушной атмосфере, можно регулировать толщину, химический и фазовый состав пленок, а следовательно и изменять каталитическую активность. В теплонпряженных условиях эксплуатации катализаторов, например, в процессах окисления, очевидны преимущества металлических носителей по сравнению с керамическими [3].

Реакции окисления проводили на проточных установках в интервале температур 250–550 °С. Полученные результаты показали, что оксидные пленки, сформированные на поверхности сплавов и содержащие в своем составе оксиды алюминия, никеля, железа и хрома, начинают окислять СО с температуры 300 °С. Так, например, фехрالي показали степень окисления 18–21% в реакции окисления СО и 82% для окисления метана. В окислении H_2 оксидные пленки практически не активны: 2–3% при 400 °С. Учитывая гомогенно-гетерогенный механизм протекания процесса, следует утверждать, что оксидные пленки данного состава не инициируют образования радикалов, ускоряющих окисление водорода.

Список литературы

1. Голодец Г. И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. Киев: Наукова Думка, 1977. 359 с.
2. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл-газ: пер. с англ. М.: Мир, 1981. 544 с.
3. Хокинг М., Васантасри В., Сидки П. Металлические и керамические покрытия: получение, свойства и применение. М.: Мир, 2000. 518 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНО-ОЛИГОМЕРНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ БИТУМА

Аннотация. Проведены исследования полимерно-олигомерных композиций, наполненных минеральными наполнителями.

Ключевые слова: наполненные полимеры, битум.

Под наполненными полимерами обычно понимают пластические массы, в которых в полимерную матрицу введены высокодисперсные минеральные порошки. Зачастую содержание минерального наполнителя не превышает 30–40% массы; естественно, объемные содержания бывают еще ниже. Решаемая нами задача рассматривает систему полимер-наполнитель как бы наоборот. К большой массе грубого минерального наполнителя (например, щебня) добавляется полимерно-олигомерная композиция, которая должна заполнить межчастичные пространства, связав таким образом частицы наполнителя и создав сплошность, т. е. непроницаемость для жидкости (например, воды) всей системы.

Проблема, которая должна быть решена с помощью полимерно-олигомерного связующего, следующая: безукоризненное заполнение всех объемов, трещин, щелей и высокая адгезия к поверхности грубых частиц. Ответом на вопрос, зачем нужны такие композиции, является сентенция – например, для укладки дорожного покрытия, обычно называемого асфальтобетоном или асфальтом. Как нам представляется, потребителями таких композиций могут быть также строители, устанавливающие платформы для тяжелых сооружений и зданий на территориях вечной мерзлоты.

В рассматриваемых системах в качестве наиболее доступного с экономической точки зрения материала используют битум нефтяного происхождения. Битум – олигомер с молекулярной массой в интервале значений 500–1000 дальтонов. Он существенно неполярен. Такой продукт не может обладать достаточными прочностными параметрами, и поэтому в него вводят модифицирующие высокомолекулярные добавки: наиболее часто применяют полимеры олефинового ряда. Поскольку общая масса связующего сравнительно мала и составляет не более 5–7% от общей массы грубой смеси, кроме проблемы адгезии возникает еще одна – равномерного распределения малого количества низковязкого продукта в очень большом объеме связываемых частиц. Решение такого рода задач является предметом наших исследований. Предварительно нами получены следующие результаты: в полимерных композициях, наполненных минеральными наполнителями, для увеличения равномерности взаимодействия частиц наполнителя и связующего полимера целесообразней всего использовать стеараты (например, кальция и цинка), полимерные добавки, содержащие карбоксильные и карбоксилатные группы, а также полимерные продукты с функциональными группами, соответствующие поверхностно-активным веществам [1].

Список литературы

1. Полимерные смеси. Т. 1 / под ред. Д. Пола, С. Ньюмена; пер. с англ. М.: Мир, 1981. 550 с.

УДК 620.1.08

М. В. Гравит, О. А. Зыбина

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, РФ

А. В. Варламов, С. В. Тихомирова

Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения,
Санкт-Петербург, РФ

e-mail: gravit_mv@spbstu.ru

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК ПОЛИФОСФАТА АММОНИЯ

Аннотация. Проведены термоаналитические исследования марок полифосфата аммония, представленных на российском рынке.

Ключевые слова: термический анализ, интумесцентные покрытия, огнезащитные краски, полифосфат аммония.

В современном строительстве практически ни одно здание и сооружение не обходится без использования металлических конструкций и элементов, но известно, что металлические конструкции обладают невысокой огнестойкостью и быстро разрушаются при пожаре [1]. Увеличение огнестойкости стальных конструкций возможно благодаря применению различных средств огнезащиты, в частности, вспучивающихся покрытий. В составе антипиреновой композиции последних широко используется компонент, который представлен на рынке под общим названием «полифосфат аммония» [2].

Полифосфат аммония (ПФА) – неорганический полимер, был впервые опробован в огнезащитных материалах в 1965 г. По последним данным [3], вспучивающиеся составы на основе меламин, пентаэритрит и ПФА – в процессе термолиза образуют аминокальдегидные смолы при температурах около 280 °С, вспучивающиеся газообразными продуктами деструкции ПФА и отверждающиеся при участии своевременно (в диапазоне температур 350–375 °С) освобождающихся фосфорных кислот. Согласно же справочным данным, ПФА плавится при температуре 180–185 °С. Интенсивное разложение на аммиак и полифосфорную кислоту наступает при температуре порядка 300 °С. Однако встречаются образцы и с более высокими температурами плавления. Как правило, это полифосфат аммония с какой-либо поверхностной обработкой. Очевидно, что из существующего многообразия видов полифосфата аммония необходимо подобрать оптимальный для интумесцентных систем. Авторами предпринята попытка выявить марку полифосфата аммония, обладающую наиболее эффективными свойствами для приготовления рецептур огнезащитных вспучивающихся красок, которая заключалась в снятии термоаналитических кривых образцов ПФА, представленных на российском рынке для их сравнительного анализа. Исследованы 8 образцов различных торговых марок, преимущественно китай-

ского производства. Установлены наиболее предпочтительные образцы. Выявлены методологические ограничения. Показано, что совместно с ДТА целесообразно использовать метод ИК-спектроскопии для получения более точных результатов [1].

Список литературы

1. Бурова А. Е., Гравит М. В. Идентификация характеристик огнезащитных вспучивающихся покрытий методом термического анализа // Материалы 4-й Междунар. науч.-практ. конф. «Проблемы техносферной безопасности 2015». М.: Академия ГПС МЧС России, 2015. 508 с.
2. Гравит М. В. Исследование влияния различных факторов на коэффициент вспучивания органорастворимых огнезащитных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 2013. № 6. С. 12–16.
3. Зыбина О. А., Якунина И. Е., Бабкин О. Э., Мнацаканов С. С., Войнолович Е. Д. Специфические реакции ингредиентов в огнезащитных вспучивающихся лакокрасочных композициях // Лакокрасочные материалы и их применение. 2014. № 12. С. 30–33.

УДК 661.961.621:544.478.1

Е. А. Дорофеева, А. Ю. Постнов

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
Санкт-Петербург, РФ
e-mail: avantasia_93@mail.ru

ПРОВЕДЕНИЕ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ Н-ГЕПТАНА С ПРИМЕНЕНИЕМ КОБАЛЬТОВЫХ И НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Аннотация. Проведены исследования активности кобальтовых и никелевых катализаторов в процессе паровой конверсии н-гептана.

Ключевые слова: конверсия н-гептана, синтез-газ, кобальтовые катализаторы, никелевые катализаторы, оксид церия.

Процессы превращения синтез-газа в углеводороды достаточно сложны для теоретической интерпретации ввиду их многомаршрутности [1]. Поэтому ключевой задачей является изобретение каталитических систем, активность которых в процессе синтеза углеводородов могла бы быть установлена путём проведения более простого процесса паровой конверсии модельного жидкого углеводорода.

Методом пропитки носителей были приготовлены следующие образцы катализаторов:

- Co/1н (Co₃O₄(10%)/Al₂O₃(90%) + CeO₂(10%));
- Ni/2н (NiO(10%) /Al₂O₃(85%) + CeO₂(15%));
- Co + Ce/3н (Co₃O₄(10%) + CeO₂(5%)/Al₂O₃(90%) + CeO₂(10%));
- Ni + Ce/3н (NiO(10%) + CeO₂(5%)/ Al₂O₃(90%) + CeO₂(10%)).

Активность каталитических систем была исследована при проведении процесса паровой конверсии н-гептана в интервале температур 440–550 °С при атмосферном давлении. Мольное соотношение H₂O/C₇H₁₆ = 7. Полученные результаты представлены в таблице.

Показатели активности экспериментальных образцов

Условное обозначение образца	Восстановление в токе H ₂		T _{опыта} , °C	Состав сухого газа, % об.				Степень превращения гептана, %
	T, °C	τ, ч		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	
Co/1н	450	6	440	80,26	—	19,74	—	41
			500	80,44	—	19,56	—	48
			550	81,08	—	18,92	—	66
Ni/2н	500	6	470	80,10	—	19,90	—	25
			500	82,02	—	17,98	—	34
			550	81,87	—	18,13	—	46
Ni + Ce/3н	500	8	480	73,67	2,42	23,92	—	59
			510	75,30	4,66	20,04	—	64
			550	67,37	7,08	17,07	8,48	87
Co + Ce/3н	500	8	470	65,56	2,05	23,13	9,27	80
			510	65,64	2,48	24,30	7,59	82
			550	63,83	4,69	22,83	8,64	92

Время восстановления катализаторов должно составлять не менее 8 часов при 500 °С, что подтверждено их более стабильной работой. Впервые было установлено, что при соотношении $H_2O/C_7H_{16} < 11$ повышение степени превращения гептана приводит к уменьшению количества водяных паров, что снижает селективность процесса по реакции паровой конверсии CO, но увеличивает селективность по реакции образования метана. Данное свойство характерно для катализаторов, в состав активных центров которых введен оксид церия.

Список литературы

1. Ренер М. Катализ в Si-химии / под ред. В. Кайма. Л.: Химия, 1987. 226 с.

УДК 667.621.6

А. С. Дринберг
ХК «Пигмент», Санкт-Петербург, РФ
e-mail: drinberg@mail.ru

СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Аннотация. Разработана технология создания супергидрофобных покрытий, обладающих краевым углом смачивания более 150°. Такие покрытия сочетают в себе гидрофобную природу материала и микроструктуру поверхности.

Ключевые слова: эффект Лотоса, состояние Венцеля, состояние Касси–Бакстера

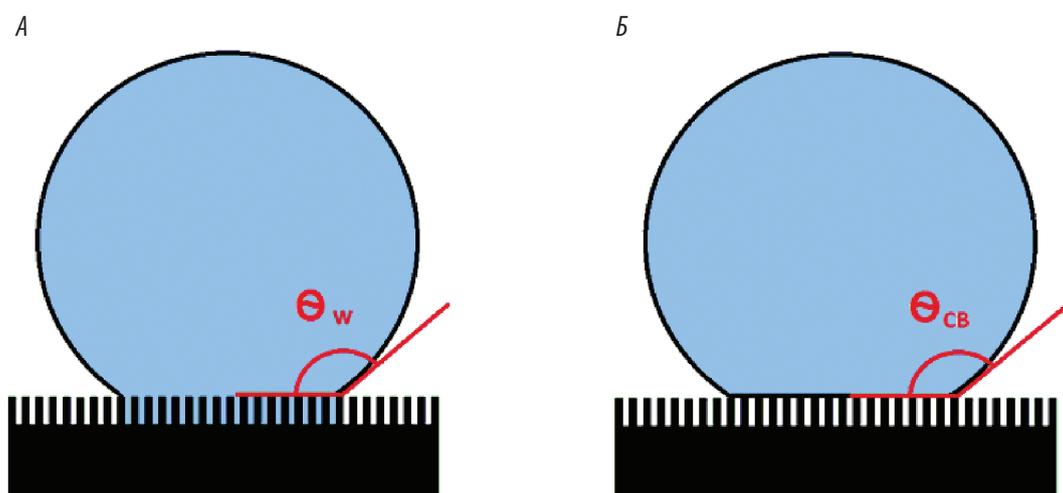
Супергидрофобные поверхности характеризуются сильными водоотталкивающими свойствами, обусловленными большим значением краевого угла смачивания [1].

Как показывает практика, на плоских поверхностях наиболее гидрофобных материалов типа политетрафторэтилена (тефлона) наиболее высокое значение угла контакта для воды, которое может быть достигнуто максимум 110–120°.

Это означает, что один химический состав поверхности не может обеспечить супергидрофобность, требуется комбинация гидрофобного материала с соответствующей текстурой поверхности.

На шершавой текстурированной поверхности осажденная водяная капля может иметь значительно большее значение краевого угла смачивания – это так называемый эффект Лотоса [2]. На такой поверхности капля воды может преобразоваться в две основные конфигурации. Первая возможность для капли – это принять контур твердой поверхности, т. е. смочить пазы или канавки поверхности. Это явление названо состоянием Венцеля (рисунок).

Другая возможность существования капли на шероховатой поверхности – это состояние, при котором она задерживается на верхних частях бугорков поверхности, и, таким образом, образует воздушные впадины ниже себя. Это явление известно под названием состояние «Касси–Бакстера».



Состояние капли на шероховатой поверхности:
А – состояние Венцеля, Б – состояние Касси–Бакстера

Во всех переходах между различными энергетическими минимумами поверхность раздела между каплей и поверхностью должна перейти энергетический барьер. В случае состояния Касси–Бакстера водяная капля имеет минимум локальной энергии, т. е. легче удаляется с поверхности [3].

В данной работе описана технология получения супергидрофобной шероховатой поверхности, которая предотвращает переход капли из состояния Касси–Бакстера в состояние Венцеля.

Список литературы

1. Калинская Т. В., Дринберг А. С., Ицко Э. Ф. Нанотехнологии. Применение в лакокрасочной промышленности. М.: ЛКМ-пресс, 2011. 181 с.
2. Barthlott W. Scanning electron microscopy of the epidermal surface in plants. Systematics Association's Special Volume. Clarendon Press, Oxford, 1990. P. 69–94.
3. Kjetil Knausgard. Superhydrophobic Anti-Ice Nanocoatings6 Norwegian University of Science and Technology, Department of Structural Engineering, Oslo, August 2012. 127 p.

НАНОДИСПЕРСИИ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

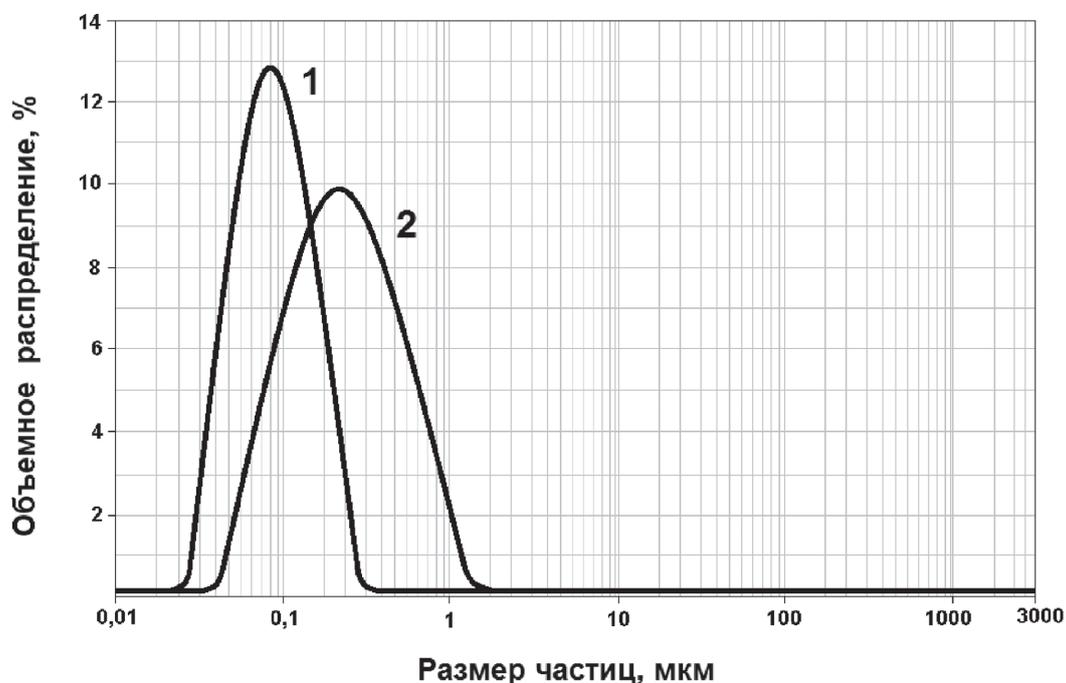
Аннотация. Разработаны водные дисперсии винилированных алкидных олигомеров на основе растительных полимеров. Пленки и лакокрасочные материалы, полученные на основе данных, обладают хорошими защитными и эксплуатационными свойствами.

Ключевые слова: винилированные алкидные олигомеры, нанодисперсии, обращение фаз.

В России сосредоточены большие производственные мощности по производству алкидных олигомеров, и объемы их выпуска весьма значительны. Алкидные олигомеры можно производить полностью из отечественного сырья в отличие от других пленкообразователей: акриловых, эпоксидных и полиуретановых, в производстве которых используют импортные компоненты.

В данной работе была разработана технология получения нового вида пленкообразователя – водных дисперсий алкидных смол на основе растительных масел, модифицированных винилтолуолом [1].

Технология получения водных эмульсий винилированных алкидных олигомеров основана на механизме обращения фаз при диспергировании. Полученная водная дисперсия винилированных алкидов обладает хорошими пленкообразующими свойствами и отличной стабильностью при хранении. Размеры частиц в таких дисперсиях значительно меньше, чем у эмульсии обыкновенного алкида, и находятся в области 70–90 нм [2] (рисунок).



Распределение частиц по размеру различных алкидных дисперсий:

1 – дисперсия винилированного алкидного олигомера; 2 – дисперсия алкидного олигомера ПФ-060

Учитывая экологическую полноценность таких материалов, невысокую стоимость и простоту изготовления, их производство и применение в различных отраслях промышленности и строительства является весьма перспективным.

Список литературы

1. Дринберг А. С. Винилированные алкидные олигомеры. М.: ЛКМ-пресс, 2014. 152 с.
2. Толмачев И. А., Петренко Н. А. Водно-дисперсионные краски. М.: Пэйт-Медиа, 2010. 106 с.
3. Дринберг А. С. Отечественные противообрастающие ЛКМ нового поколения // Лакокрасочная промышленность. 2014. № 10–11. С. 32–39.

УДК 544.52

О. Э. Бабкин, А. В. Жданова
Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения,
Санкт-Петербург, РФ
e-mail: obabkin@rambler.ru;
e-mail: anastacia.zhdanova@gmail.com

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ УФ-ОТВЕРЖДАЕМЫХ ПЛЕНОК

Аннотация. Приводится исследование влияния олигомерно-мономерного состава, фотоиницирующей системы и различных добавок на функциональные свойства материалов УФ-отверждения.

Ключевые слова: фотополимеризующиеся композиции, УФ-отверждение, функциональные материалы, гидрофильно-гидрофобный баланс.

В современных промышленных процессах все большее распространение получают фотоотверждаемые полимерные системы, в частности инициируемые УФ-излучением. Данная технология получила свое развитие еще в 60-е годы прошлого века, но в полной мере стала популярной только в последнее время. Спектр применения фотополимеризующихся композиций (ФПК) очень широк: начиная от лакокрасочной промышленности и заканчивая материалами для медицины.

ФПК, как правило, представляют собой смесь олигомеров, мономеров, фотоинициаторов (ФИ) и функциональных добавок. В зависимости от выбора природы составляющих и их концентрации возможно направленное регулирование свойств композиций и получаемых пленок (покрытий) для конкретных технических задач [1].

Важную роль в разработке рецептуры ФПК играют такие понятия, как гидрофильно-гидрофобный баланс, работа когезии и адгезии, межфазная энергия границы «твердое тело – жидкость», смачивание [2; 3].

В настоящий момент существует множество различных теорий адгезии, например: механическая (микрореологическая), адсорбционная (молекулярная), химическая, электрическая, диффузионная, релаксационная, теория слабых граничных слоев. В основном все эти теории описывают разрушение адгезионных соединений, и на данный момент не существует общепринятой теории, которая учитывала бы все нюансы. Так, например, теория

слабых граничных слоев не принимает во внимание химическую структуру адгезивов, а адсорбционная теория не дает объяснения адгезии между неполярными и слабополярными полимерами. Сопоставление таких величин, как работа адгезии и когезии, также может оказаться весьма полезным для направленного регулирования физико-механических свойств получаемого полимерного материала (прогнозирование прочностных характеристик и механизма разрушения). Но определенного критерия для такого прогноза пока не существует [4].

Список литературы

1. *Бабкин О. Э.* Полимерные покрытия УФ-отверждения: учеб. пособие. СПб.: СПбГУКиТ, 2012. 47 с.
2. *Бабкин О. Э., Жданова А. В.* Гидрофильно-гидрофобный баланс УФ-отверждаемой пленки // Неделя науки – 2015: Сб. тезисов. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2015. С. 131.
3. *Бабкин О. Э., Жданова А. В.* Зависимость свойств пленок УФ-отверждения от типа активного разбавителя // Инновационные материалы и технологии в дизайне: Тез. докл. Всерос. науч.-техн. конф. СПб.: СПбГИКиТ, 2015. С. 20–22.
4. *Богданова Ю. Г.* Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов: учеб. пособие. М.: МГУ, 2010. 68 с.

УДК 661.174

О. А. Зыбина
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, РФ
С. С. Мнацаканов
Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения,
Санкт-Петербург, РФ
e-mail: zybina@gefest-spb.ru

РЕЦЕПТУРНЫЕ ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ОГНЕЗАЩИТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ВСПУЧИВАЮЩЕГОСЯ ТИПА

Аннотация. Приведены способы направленного регулирования свойств огнезащитных вспучивающихся материалов с целью увеличения огнезащитной эффективности.

Ключевые слова: вспучивающиеся покрытия, интумесцентные композиции, огнезащитные краски, полифосфат аммония, пентаэритрит, меламин.

При составлении огнезащитных композиций вспучивающегося типа, широко применяемых для огнезащиты строительных конструкций и материалов, выбор осуществляется из относительно небольшого перечня более или менее заменяемых друг другом ингредиентов. Таким образом, преследуется цель соблюдения определенной последовательности протекающих в процессе термолиза физико-химических превращений, приводящих к формированию пенококса, который, вдобавок к хорошей теплоизолирующей способности, должен обладать удовлетворительной адгезией к защищаемому субстрату и устойчивостью к действию турбулентных потоков горячих газов, характерных для пожара. При воздействии высоких температур своевременно должны произойти такие процессы, как

синтез полимерно-олигомерной основы будущего карбонизата, ее вспенивание, отверждение, хемосорбция на защищаемой поверхности и карбонизация. Оптимальными, как показывает практика, являются вспучивающиеся составы на основе тройной интумесцентной смеси, включающей меламин, пентаэритрит, полифосфат аммония, из которой в результате сочетания ряда реакций, протекающих последовательно или одновременно – с небольшим разном по времени, – в конечном счете, образуется пространственно-сшитая меламинальдегидная смола [1].

Определены рецептурные принципы получения эффективных огнезащитных композиций вспучивающегося типа, главным из которых является: «не навреди» процессу синтеза трехмерных структур, их вспениванию и хемосорбции на защищаемом субстрате. Суперпозиция ключевых ингредиентов, графитирующиеся пленкообразователи, достаточность наполнителя – диоксида титана – с дегидратационными свойствами поверхности являются базисом технологии создания интумесцентных композиций. Повышению огнезащитной эффективности способствуют добавки углеродных каркасных структур [2].

Список литературы

1. Зыбина О. А., Якунина И. Е., Бабкин О. Э., Мнацаканов С. С., Войнолович Е. Д. Специфические реакции ингредиентов в огнезащитных вспучивающихся лакокрасочных композициях // Лакокрасочные материалы и их применение. 2014. № 12. С. 30–33.
2. Завьялов Д. Е., Нечаев К. В., Зыбина О. А., Бабкин О. Э., Мнацаканов С. С. Реакции в огнезащитных вспучивающихся красках в присутствии углеродных нанотел // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. № 10. С. 38–39.

УДК 661.174

В. И. Полякова, О. А. Зыбина

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, РФ

С. С. Мнацаканов

Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения,
Санкт-Петербург, РФ
e-mail: zybina@gefest-spb.ru

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ ВКЛАД ДИОКСИДА ТИТАНА В ТЕРМОЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИНТУМЕСЦЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Аннотация. Рассмотрен функциональный вклад диоксида титана в процесс термолитического синтеза пенококса при горении огнезащитных вспучивающихся покрытий.

Ключевые слова: вспучивающиеся покрытия, интумесцентные композиции, огнезащитные краски, диоксид титана, пенококс.

Вспучивающиеся огнезащитные покрытия широко используются в строительной практике для повышения огнестойкости различных конструктивных элементов зданий

и сооружений. Функциональный смысл такого рода материалов заключается в термолитическом формировании на поверхности защищаемой конструкции теплоизолирующего пенококсового слоя. Опыт применения вспучивающихся покрытий показывает, что наиболее эффективными являются системы на основе интумесцентной композиции, включающей меламин, пентаэритрит, полифосфат аммония. В результате термолитического процесса указанных материалов в заданных топахимических условиях образуется трехмерная аминокальдегидная смола, являющаяся полимерной основой пенококсов. Источником амина в интумесцентном процессе выступает меламин, источником альдегидов – пентаэритрит, а полифосфат, помимо прочих функций, катализирует отверждение полимерно-олигомерного трехмерного каркаса [1].

В рецептурах огнезащитных красок вспучивающегося типа используется диоксид титана. Очевидно, что в исходном покрытии он «отвечает» за укрывистость и цвет. Однако его вклад в процесс термолитического синтеза пенококсов до конца не определен.

По нашим данным, диоксид титана является зародышобразователем ячеистой структуры теплоизолирующего коксового слоя в силу того, что его частицы являются каталитическими центрами, на которых зарождается процесс превращения пентаэритрита в муравьиный и уксусный альдегиды. Помимо этого, диоксид титана, как тугоплавкий наполнитель, сообщает формирующемуся пенококсову дополнительные эксплуатационные свойства, в частности, большую термостойкость и прочность: существует мнение [2], что диоксид титана реагирует с продуктами деструкции полифосфата аммония с образованием огнеупорного пирофосфата титана.

Список литературы

1. Зыбина О. А., Якунина И. Е., Бабкин О. Э., Мнацаканов С. С., Войнолович Е. Д. Специфические реакции ингредиентов в огнезащитных вспучивающихся лакокрасочных композициях // Лакокрасочные материалы и их применение. 2014. № 12. С. 30–33.
2. Тонкопленочные вспучивающиеся огнезащитные покрытия для конструкционного металла. URL: <http://огнезащита.com/dokumenty/stat/169-tonkoplenochnye-vspuchivayu-shchiesya-ogneshchitnye-pokrytiya-dlya-konstruktsionnogo-metalla>

УДК 678.5

М. В. Изотова, К. В. Изотова, К. А. Павлова, О. Э. Бабкин
Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения,
Санкт-Петербург, РФ
e-mail: ksusha6985@yandex.ru
e-mail: masha762008@yandex.ru

МОДИФИКАЦИЯ УФ-ОТВЕРЖДАЕМЫХ КОМПОЗИЦИЙ НАНОКРИСТАЛЛАМИ

Аннотация. Работа посвящена изучению возможности модифицирования фотополимерных композиций на основе эпоксиакрилатов углеродными нанотрубками (тубуленами) и нанокристаллами оксида цинка для регулирования коэффициента пропускания в области УФ-спектра. В работе рассмотрены

варианты рецептур композиций с различным процентным содержанием тубуленов и нанокристаллов оксида цинка.

Ключевые слова: нанокристаллы оксида цинка, углеродные нанотрубки тубулены, эпоксиакриловые пленки, УФ-отверждение.

Развитие нанотехнологий ведет к появлению множества материалов, содержащих наноразмерные частицы. В настоящее время объем промышленного производства разнообразных наночастиц составляет уже сотни тысяч тонн. В наноразмерном состоянии многие вещества приобретают новые свойства [1].

Нанокристаллы оксида цинка и углеродные нанотрубки (тубулены) обладают уникальными свойствами, среди которых особый интерес представляет способность поглощать широкий спектр электромагнитного излучения, включая ультрафиолетовое, инфракрасное, микроволновое и радиочастотное [2]. Благодаря этому свойству наночастицы оксида цинка и углеродные нанотрубки (тубулены) используются в ЛКМ для повышения стойкости покрытия к УФ-излучению.

Экспериментально было выявлено, что в зависимости от количественного содержания тубуленов и нанокристаллов оксида цинка в пленке улучшаются ее физико-механические и реологические свойства.

Введение тубуленов в полимерную пленку толщиной 30 мкм позволяет уменьшить пропускание УФ-квантов в области UV-A: при содержании 0,5% и 1% тубулена – до нуля; 2% – до 21,1 мВт/см²; 5% – до 42,9 мВт/см². В области UV-V различия в интенсивности излучения незначительные.

На рис. 1 изображены данные по интенсивности в областях UV-C, UV-B, UV-A, UV-V для чистого стекла и полимерных композиций, содержащих 0 масс.%, 0,5 масс.%, 1 масс.%, 2 масс.%, 5 масс.% тубуленов.

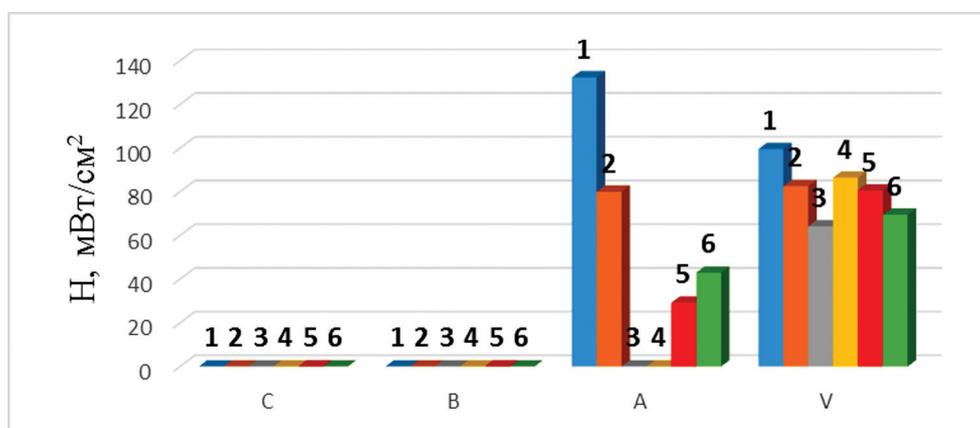


Рис. 1. Значения интенсивности излучения в областях UV-C, UV-B, UV-A, UV-V: 1 – чистое стекло; 2 – пленка, содержащая 0 масс.% тубуленов; 3 – 0,5 масс.% тубуленов; 4 – 1 масс.% тубуленов; 5 – 2 масс.% тубуленов; 6 – 5 масс.% тубуленов

Введение в пленку толщиной 30 мкм нанокристаллов оксида цинка позволяет уменьшить пропускание УФ-квантов в области UV-A: при содержании 0,5% масс. – до 28 мВт/см²; при 1% масс. – до 15 мВт/см²; при 2% масс. – до нуля; при 5% масс. – до 33 мВт/см². В области UV-V различие в интенсивности излучения при прохождении через эпоксиакриловые пленки с различным содержанием нанокристаллов оксида цинка (от 0% до 5% масс.) незначительно (рис. 2).

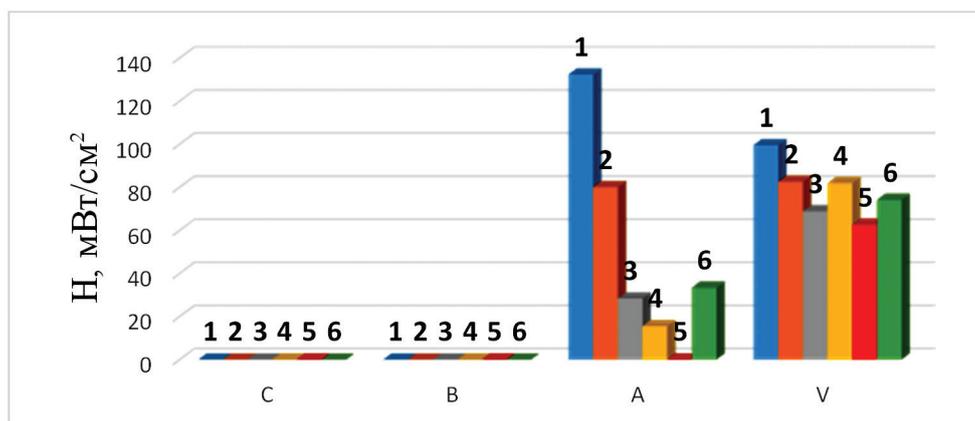


Рис. 2. Значения интенсивности излучения в областях С, В, А, V:
 1 – стекло; 2 – исходная эпоксиакриловая пленка; 3 – пленка, содержащая 0,5 масс.%;
 4 – пленка, содержащая 1 масс.%; 5 – пленка, содержащая 2 масс.%;
 6 – пленка, содержащая 5 масс.% нанокристаллов оксида цинка

На основе экспериментальных данных было выявлено, что оптимальное содержание тубуленов для пленок толщиной 30 мкм составляет 0,5 масс.%, а нанокристаллов оксида цинка – 2 масс.%.

Список литературы

1. Наночастицы и новые свойства известных материалов. URL: <http://nano-technology.org> (дата обращения: 14.04.2015).
2. Грицкова И. А., Гервальд А. Ю., Прокопов Н. И., Ширякина Ю. М., Серхачева Н. С. Синтез полимерных микросфер, содержащих неорганические наночастицы // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 5. 20 с.

УДК 621.357

С. А. Кузнецов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
 Кольского научного центра РАН, Апатиты, РФ
 e-mail: kuznet@chemy.kolasc.net.ru

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГАФНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Аннотация. Приведены результаты по получению покрытий гафния в солевых расплавах, обсуждены области их применения.

Ключевые слова: расплавленные соли, гафний, покрытия.

Области применения гафния в последние годы интенсивно расширяются. Большинство из них относится к новейшим достижениям техники и технологии. В России имеются отходы жаростойких сплавов с содержанием гафния до 70 масс.%, которые являются приемлемым анодным материалом для электролитического получения из солевых расплавов композиционных материалов на основе гафния. Это связано с тем, что гафний в сплавах

является наиболее электроотрицательным элементом и при низкой анодной плотности тока лишь он переходит в солевой расплав.

При электроосаждении гафния на ниобий показана возможность прецизионного легирования поверхностного слоя ниобиевой подложки, с формированием $\alpha + \beta$ – твердого раствора, имеющего наибольшую жаростойкость [1; 2].

Электроосаждением гафния на медную фольгу получены биметаллические композиции медь-гафний, которые использовались в качестве высокотемпературного припоя для диффузионной пайки различных тугоплавких металлов [3].

Осаждение гафния на подложку из боросилицированного графита связано с проблемой повышения его стойкости к окислению, поскольку изделия из боросилицированного графита работоспособны ограниченное время лишь при температуре до 1200 °С. Показано, что композиции с графитовой матрицей из боросилицированного графита и защитными покрытиями системы ниобий-гафний могут быть использованы для создания узлов и механизмов, работающих определенное время в окислительной атмосфере при сверхвысоких температурах (до 2200 °С) [2].

Электрохимическим синтезом в солевых расплавах, содержащих K_2HfF_6 и KBF_4 , получено жаростойкое покрытие HfV_2 на подложках из молибдена и графита [3].

Самостоятельной задачей исследований являлось формирование покрытий из гафния толщиной свыше 200 мкм для получения изделий из гафния – катодов мощных электронных ламп методом гальванопластики.

В заключение отметим, что гафний на сегодняшний день является, безусловно, дорогим металлом, но в процессах поверхностного легирования его расход очень мал по сравнению с объемным легированием.

Список литературы

1. *Kuznetsov S. A., Kuznetsova S. V.* Electrochemical synthesis of niobium-hafnium coatings in molten salts // *Zeitschrift für Naturforschung.* 2007. Vol. 62a. No. 7–8. P. 425–430.
2. *Кузнецов С. А.* Жаростойкие покрытия на изделиях из графита // *Перспективные материалы.* 2011. Т. 2. №. 13. С. 719–725.
3. *Kuznetsov Sergey A.* Electrodeposition of hafnium and hafnium-based coatings in molten salts // *Chemical Papers.* 2012. Vol. 66. No. 5. P. 513–518.

УДК 66.091:661.834'888.2

С. М. Маслобоева, М. Н. Палатников

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, РФ
e-mail: sofia_masloboeva@mail.ru

ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОЙ И ЛЕГИРОВАННОЙ ШИХТЫ НИОБАТА ЛИТИЯ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ОПТИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА

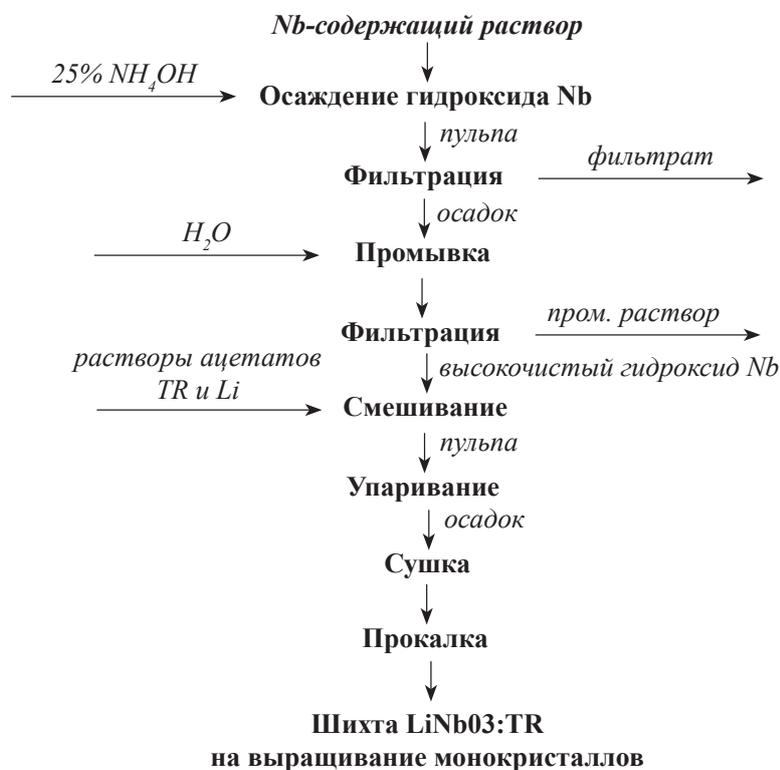
Аннотация. В работе рассмотрен способ получения монофазной шихты $LiNbO_3$, легированной редкоземельными элементами (La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er), с целью ее дальнейшего использования для

выращивания бездефектных монокристаллов ниобата лития оптического качества с высокой однородностью состава и заданной концентрацией легирующей примеси.

Ключевые слова: пентаоксид ниобия, шихта ниобата лития, легирующая примесь, редкоземельные элементы.

Сегнетоэлектрические кристаллы ниобата лития находят широкое применение в различных областях науки и техники [1]. Актуальной задачей является поиск методов получения шихты LiNbO_3 с гомогенно распределенной легирующей примесью для выращивания бездефектных монокристаллов высокого оптического качества. Данная работа посвящена разработке нового способа синтеза монофазной шихты LiNbO_3 как чистой, так и легирующей, в небольших концентрациях редкоземельными элементами (TR=La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er), отличающегося от известных [2] прямым получением шихты в процессе экстракционной переработки ниобийсодержащего сырья.

Для проведения исследований использованы высокочистые фторидные ниобиевые растворы, содержащие 99,15 г/л Nb_2O_5 . Изучена область концентраций TR в LiNbO_3 от 0,1 до 1 масс.%. Предлагаемый способ синтеза шихты (рисунок) заключается в том, что высокочистый гидроксид ниобия, полученный из Nb раствора путем осаждения 25%-м NH_4OH , промытый деионизированной водой, высушенный при 90 °С, смешивается с растворами $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ и $\text{TR}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ с заданной концентрацией по Li и TR. Концентрация Li в растворе $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ рассчитывается исходя из условий получения шихты LiNbO_3 конгруэнтного состава ($[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0,946$). При синтезе чистой шихты LiNbO_3 смешение гидроксида ниобия проводится только с раствором $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$. Определены условия синтеза монофазной шихты LiNbO_3 . Способ применим во всем диапазоне изученных концентраций легирующей примеси. Показано, что после термической обработки получается шихта заданного состава с химически гомогенно распределенной примесью TR.



Способ синтеза шихты

Список литературы

1. Кузьминов Ю. С. Ниобат и танталат лития – материалы для нелинейной оптики. М.: Наука, 1975. 224 с.
2. Маслбоева С. М., Елизарова И. Р., Кадырова Г. И., Арутюнян Л. Г. Синтез и свойства гомогенно легированных $Nb_2O_5<Dy>$ и шихты состава $LiNbO_3<Dy>$ // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 8. С. 867–873.

УДК 546.681

А. Н. Матвеева, Н. А. Пахомов
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет),
Санкт-Петербург, РФ
e-mail: ann.matveeva1@gmail.com

ГАЛЛИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КАК АЛЬТЕРНАТИВА ХРОМОВЫМ В ПРОЦЕССАХ ДЕГИДРИРОВАНИЯ НИЗШИХ ПАРАФИНОВ

Аннотация. Рассматривается, какова каталитическая активность галлиевых катализаторов в процессах дегидрирования низших парафинов.

Ключевые слова: дегидрирование, алюмохромовый катализатор, оксид галлия.

Из всех катализаторов дегидрирования низших парафинов алюмохромовые самые дешевые, поэтому и самые распространенные. Однако шестивалентный хром является признанным канцерогеном. Это привело к большим экологическим проблемам, связанных с уничтожением отработанного катализатора и загрязнением окружающей среды. Ввиду этого возникает необходимость разработки нового безхромового катализатора, каталитические характеристики которого не уступали бы хромовому. В литературе описывают использование катализаторов на основе оксида галлия в качестве альтернативы хромовым катализаторам [1].

Было проведено изучение галлиевых и комбинированных галлийхромовых катализаторов на Al_2O_3 в реакциях дегидрирования изобутана, а также сравнение их с аналогичным по составу алюмохромовым катализатором. В таблице приведены каталитические характеристики галлиевых катализаторов, содержащих 6% Ga. Введение K_2O в образец Г-6 оказывает отрицательное влияние – выход изобутилена падает почти в 2 раза. Хотя известно, что в случае с хромовым катализатором введение этой добавки, напротив, увеличивает выход продукта. Введение ZrO_2 не оказывает значительного влияния на каталитические характеристики галлиевого катализатора. При использовании комбинированного Ga/Cr-катализатора происходит увеличение селективности, что при равной степени превращения с хромовым дает более высокий выход изобутилена.

**Каталитические характеристики галлий- и хромсодержащих катализаторов
в реакциях дегидрирования изобутана**

Название	Температура, °С	Выход изобутилена, %	Селективность, %	Степень превращения, %
Г-6 (6% Ga)	560	31,9	79,9	39,9
	580	35,3	75,6	46,2
Г-6-К (6% Ga, 1,5% K ₂ O)	560	16,4	95,2	15,9
	580	21,6	85,8	25,2
Г-6-Zr (6% Ga, 1% ZrO ₂)	580	36,0	76,4	47,0
6-6-2 (6% Cr, 6% Ga, 1% ZrO ₂)	560	49,1	95,6	49,2
	580	55,5	91,9	60,5
6-3 (6% Cr, 1,5% K ₂ O, 1% ZrO ₂)	560	46,8	93,2	50,1
	580	51,1	85,0	60,2

Список литературы

1. Dehydrogenation of propane to propene over different polymorphs of gallium oxide / B. Zheng, W. Hua, Y. Yue [et al.] // Journal of Catalysis. 2005. 232. P. 143–151.

УДК 667-12

А. А. Мелидина, О. Э. Бабкин, М. В. Сиротинина
Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения,
Санкт-Петербург, РФ
e-mail: maa14-93@mail.ru

УФ-ОТВЕРЖДАЕМЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ОПТОВОЛОКОННЫХ КАБЕЛЕЙ

Аннотация. Данная работа посвящена разработке цветных лаковых покрытий для оптических волокон.

Ключевые слова: волоконно-оптический кабель, чернила, ультрафиолетовое отверждение, оптические волокна.

На сегодняшний день одной из наиболее совершенных систем передачи информации являются волоконно-оптические линии. Благодаря ряду своих достоинств оптоволоконные кабели более распространены в сравнении с электрическими или медными.

По волоконно-оптическим линиям можно передавать большой объем информации на значительные расстояния с достаточно высокой скоростью. Яркими примерами использования оптоволоконных кабелей в качестве сетевой связи могут служить телефонные сети, сети интернет и телевидения.

© Мелидина А. А., Бабкин О. Э., Сиротинина М. В., 2015.

Что же собой представляет оптоволоконный кабель? Волоконно-оптическая система содержит ряд тонких оптических волокон, как правило, различных цветов, заключенных в общую оболочку [1].

Структура оптического волокна схематично изображена на рисунке.

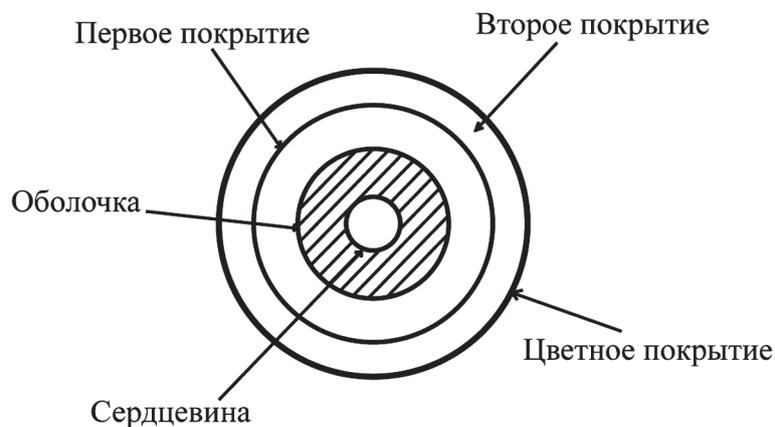


Схема оптического волокна

В данной работе особое внимание уделяется цветному покрытию, наносимому на поверхность волокна. Используемые в этих целях чернила должны обеспечивать высокое качество цвета для лучшей идентификации оптических волокон в модуле.

В настоящее время странами-производителями чернил для оптоволоконных систем являются Нидерланды и Германия. Как правило, они разрабатывают пигментированные составы 12 цветов, позволяющие окрасить стандартный оптический модуль из 12 волокон. Наша задача заключалась в разработке цветных лаковых покрытий ультрафиолетового отверждения, используемых для цветового кодирования оптических волокон, способных заменить продукты иностранного производства.

Основным критерием выбора состава цветного покрытия послужил ряд требований, предъявляемых к нему. Чернила должны обеспечивать хорошую стойкую окраску в течение всего времени эксплуатации оптического кабеля. Также нужно отметить, что данное покрытие должно обладать высокими показателями стойкости к различным воздействиям и не оказывать пагубного влияния на характеристики передачи информации оптическими волокнами.

Главными компонентами разработанных УФ-отверждаемых систем были вещества на основе акрилатов с ненасыщенными двойными $-C=C-$ связями, способных отверждаться за счет реакции полимеризации. Природой олигомер-мономерной системы, типом пигментов, наполнителей и добавок, вводимых в систему для улучшения тех или иных показателей, определяются свойства готового покрытия. Важным компонентом изготовленных в работе цветных лаковых покрытий послужили пигменты, используемые для придания окраски материалам, в нашем случае – оптическим волокнам. Пигменты представляют собой неорганические или органические, цветные или ахроматические красящие вещества. При разработке цветных составов ультрафиолетового отверждения были выбраны пигменты, которые не поглощают УФ-излучение в области абсорбции фотоинициатора и тем самым не замедляют реакцию фотополимеризации [2].

Список литературы

1. Савин Е. З. Волоконно-оптические кабели и пассивные компоненты ВОЛП: учеб. пособие. М.: Пиар-пресс, 2012. 223 с.
2. Бабкин О. Э. Полимерные покрытия УФ-отверждения: учеб. пособие. СПб.: СПбГУКиТ, 2012. 47 с.

УДК 66.097:661.96

Ю. Н. Нагурянская
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет), Санкт-Петербург, РФ
e-mail: yulchik-n@yandex.ru

КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ОКСИДНЫЕ ПЛЕНКИ

Аннотация. В работе исследовано влияние температуры и времени оксидирования сплавов на физико-химические свойства оксидных пленок (толщину, массу, активность в реакции окисления CO, H₂ и CH₄).

Ключевые слова: металлические пластины, оксидирование, оксидная пленка, реакции окисления, сплавы металлов.

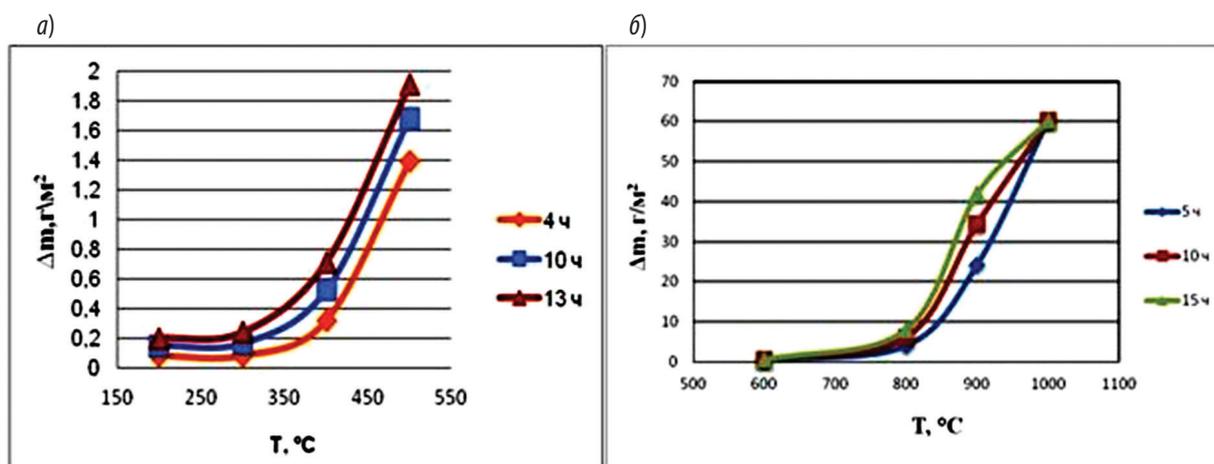
Реакции каталитического окисления лежат в основе экологически важных процессов. В настоящее время проблема загрязнения атмосферы выбросами CO и несгоревшими остатками углеводородов становится все острее. Для ее решения применяются нейтрализаторы выхлопных газов, рабочим элементом которых является катализатор, содержащий благородные металлы [1]. Такие катализаторы обладают высокой активностью и стабильностью в реакциях окисления, но также им свойственны недостатки: требовательность к чистоте топлива, низкая стойкость к каталитическим ядам, сложный технологический цикл изготовления и высокая стоимость. В связи с этим актуально на сегодняшний день создание новых, более перспективных катализаторов окисления. Настоящая работа посвящена решению данной проблемы.

Металлические носители катализаторов обладают достаточной теплопроводностью, они могут принимать любую форму, что удобно при монтаже, а также для их использования в различных конструкциях микрореакторов, имеют конкретную жесткость.

Экспериментальная часть

Синтез катализаторов окисления на металлических носителях включает: подготовку поверхности сплава, выбранного в качестве первичного носителя; оксидирование металла [3].

Оксидирование металлических образцов проводили путем обжига в предварительно разогретой лабораторной трубчатой электропечи типа СУОЛ при температурах 200–900 °С в течение 2–12 ч при объемном расходе воздуха 40 ч⁻¹. Степень оксидирования образцов оценивали по удельной массе оксидной пленки (Δm , г/см²), равной отношению прироста массы к площади пластин (рисунок).



Зависимость изменения удельной массы оксидной пленки пластин из сплава Л63(а) и X18H10T (б) от температуры и времени оксидирования

Список литературы

1. Сазонов В. А., Исмагилов З. Р. Катализаторы новых геометрических форм для процессов газоочистки // Блочные носители и катализаторы сотовой структуры: Сб. науч. тр. Новосибирск, 1992. С. 30–34.
2. Голодец Г. И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. Киев: Наукова Думка, 1977. 359 с.

УДК 541.135.4+541.118

V. N. Pak, O. V. Golov
 Herzen State Pedagogical University of Russia, Saint-Petersburg, Russia
 e-mail: pakviacheslav@mail.ru

SYNTHESIS OF SILVER NANOSTRUCTURES IN POROUS GLASS MATRIX

Abstract. Silver nanostructures were synthesized in the porous glass membranes with regulated pore radii. Step-by-step procedure provides predominant 2D-forms of the metal deposits accomplished by the structure close to silver monolayer.

Keywords: porous glass, silver, synthesis, structure

Porous glass (PG) gives unique opportunities for preparation and investigation of the compounds in a nanometer dimensional range. Really, a cross-section of substances brought into (or synthesized in) PG is regulated by a pore radius which can be confidently set within the range of 2÷20 nm.

We have worked out the procedure for silver nanoparticles synthesis in PG which includes a saturation of PG with AgNO_3 water solutions and subsequent drying and reduction of the salt with hydrogen. The structure and properties of Ag/PG systems are well regulated with the use

of this procedure. A cyclic repetition of the synthetic steps as well as variations of the solutions concentration, result in a planned and monotonous growth of the silver intercalates mass.

Three stages of nanosized silver formation can be elucidated according to the overall results analysis. The first stage includes the formation and growth of two-dimensional evenly distributed clusters Ag_n . At the second stage, multitude contacts originate between the clusters, completed by the monolayer silver structure formation on the walls of PG canals. Metallic silver deposition beyond monolayer takes place at the third stage.

A composition and structure of the metal clusters at the initial stage of their growth can be elucidated using the results of weighing and adsorption measurements. The clusters dimensional parameters correspond qualitatively to the character of their electronic spectra.

A transition from the cluster type structure to the monolayer distribution takes place in the narrow composition range, accompanied by the sharp changes of a free porous space of PG, the intercalates density, electronic spectra and electrical conductivity. In a case of cluster type systems Ag_n/PG , the conductivity is realized in accordance with mechanism of an activated transport. Linear decrease of the activation energy is observed with the growth of the clusters dimension. The activated type conductivity changes for a metal like in a composition range corresponding to the effective silver monolayer.

УДК 544.654.2

С. С. Перевозников, Л. С. Цыбульская, С. К. Позняк

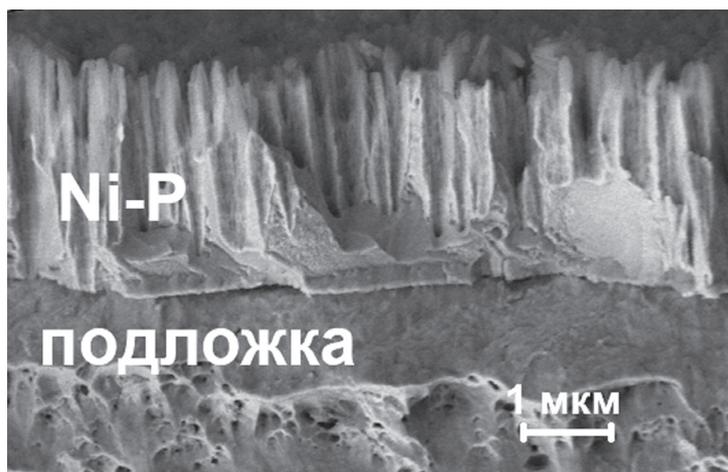
Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь
e-mail: perevoznikovs@yandex.ru

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАЧЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОГО СПЛАВА НИКЕЛЬ-ФОСФОР

Аннотация. Проведено исследование защитной способности однослойных и двухслойных покрытий никель-фосфор в 3,5% растворе NaCl, полученных методом электрохимического осаждения и обладающих после химической обработки в окислительной среде низким коэффициентом отражения в видимом диапазоне длин волн.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение, ультрачерные покрытия, коррозия, импедансная спектроскопия.

Ультрачерные покрытия, обладающие низким коэффициентом отражения в видимом диапазоне длин волн, широко востребованы в производстве оптических приборов для снижения побочного светового фона и увеличения контрастности получаемого изображения. Одной из самых черных поверхностей (коэффициент отражения 0,4%) обладает покрытие, полученное химической обработкой в окислительной среде электрохимически осажденного покрытия Ni-P толщиной ~50 мкм [1]. Предложенный метод синтеза приводит к формированию на поверхности покрытия уникального микрорельефа, обуславливающего его высокую светопоглощающую способность, но вместе с тем может привести к образованию сквозных пор, а следовательно, и к коррозионному поражению материала подложки (рисунок).



Микрофотография поперечного скола ультрачерного покрытия Ni-P

Продукты коррозии, проникающие через микропоры на поверхность черного покрытия, снижают его поглощательную способность. Методом импедансной спектроскопии было показано, что ультрачерное покрытие Ni-P, нанесенное на алюминиевую подложку, подвергается интенсивному коррозионному разрушению в 3,5%-м растворе NaCl, в то время как покрытие, нанесенное на медную подложку, остается стабильным в течение 200 ч испытаний. Такой результат может быть объяснен различием стандартных электродных потенциалов никеля, алюминия и меди. Никель для медной подложки является анодной защитой, для алюминия – катодной, и наличие пор в покрытии в последнем случае недопустимо. Показано, что нанесение двухслойного покрытия: аморфного Ni-P (20 ат.% P) толщиной 5 мкм и поликристаллического Ni-P (2–4 ат.% P) толщиной ~ 50 мкм позволяет надежно защитить алюминиевые подложки в среде 3,5% NaCl без снижения поглощательной способности покрытия в видимом диапазоне длин волн.

Список литературы

1. Патент 17348 РБ. МПК С 25Д 3/56. Способ получения ультрачерных пленок на основе сплава никель-фосфор / Перевозников С. С., Цыбульская Л. С., Позняк С. К., Пуровская О. Г., Гаевская Т. В.

УДК 542.61

Е. В. Петренко, С. С. Мнацканов
Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения,
Санкт-Петербург, РФ
e-mail: petrenochka186@gmail.com

КОМПОЗИЦИИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МЕДИЦИНЕ

Аннотация. Рассмотрены возможные варианты регулирования совместимости плохо совмещающихся водорастворимых полимеров: поливиниловых спиртов различной конфигурации, а также ПВС и желатина. Показано, как растворы одних полимеров можно использовать в качестве растворителей для других.

Ключевые слова: водный раствор, поливиниловый спирт, омыление.

© Петренко Е. В., Мнацканов С. С., 2015.

Поливиниловый спирт (ПВС) широко применяется в различных отраслях техники. Переработка ПВС производится из водных растворов. ПВС не переходит в вязкотекучее состояние, а также единственным технически значимым растворителем является вода.

Механизм растворения обуславливается образованием межмолекулярных взаимодействий функциональных групп молекул растворяемого вещества и растворителя. Поэтому можно представить, что и для совместимости полимеров необходимым условием (но недостаточным) является образование таких взаимодействий [1].

ПВС по конфигурации и конформации цепи вполне сопоставим с таковыми полиэтилена (ПЭ): та же термодинамическая гибкость и практически регулярное строение. ОН-группы малы по объему и «не утяжеляют» цепь в сравнении с полиэтиленовой. Химическое строение ПВС коренным образом отличает его от ПЭ: гидроксильные группы существенно полярны и придают полимеру способность растворяться в воде. Наличие гидроксильных групп у всех α -углеродных групп ПВС обуславливает практическое совпадение энергий перехода в вязкотекучее состояние близ 230 °С и деструкции. Поэтому главным способом переработки ПВС является перевод его в водный раствор.

Для получения раствора смесь ПВС с водой необходимо прогреть до температуры, близкой к температуре кипения воды (но не менее, чем до 85 °С, что соответствует средней величине энергии водородных связей). Эти связи в полимере необходимо нарушить при сохранении образовавшихся прочных комплексов гидроксил ПВС-вода: они приведут к разрушению кристаллической фазы. Полученный водный раствор ПВС по уже названным причинам оказывается нестабильным: при охлаждении процессы проходят приблизительно в обратном порядке. Нетрудно представить, что в макромолекуле ПВС гидрофильная –ОН-группа не уравновешивает гидрофобную –СН₂–СН–группу.

В ПВС содержание остаточных винилацетатных звеньев составляет 1,0–1,5 масс.%, что практически не отражается на химических и физико-химических свойствах полимера. В технологической терминологии такой полимер называют глубоко омыленным. Не полностью омыленный полимер, назовем его ВС-ВА, быстро растворяется в воде даже при комнатной температуре, образуя истинные нестареющие растворы. Наличие сравнительно большого числа неомыленных ацетатных групп приводит к химической нерегулярности макромолекул и снижению плотности их упаковки. Вследствие меньшей плотности гидроксилы «не дотягиваются» до контакта с «соседями» других молекул.

Таким образом, вода – лучший растворитель для ВС-ВА, чем для ПВС. Это означает, что комплекс вода-гидроксил ВС-ВА достаточно прочен. Если совместить воду с определенным количеством ВС-ВА, можно получить новый в определенном смысле «водно-полимерный» растворитель, в котором и следует получать растворы ПВС.

Список литературы

1. Полимерные смеси / под ред. Д. Пола и С. Ньюмена. М.: Мир, 1981. Т. 1. 550 с.
2. Розинберг М. Э. Полимеры на основе винилацетата. Л.: Химия, 1983. 176 с.

ВОЗМОЖНОСТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК УФ-ОТВЕРЖДЕНИЯ

Аннотация. В данной работе приводится исследование возможностей регулирования свойств полимерных пленок УФ-отверждения.

Ключевые слова: УФ-отверждение, покрытия.

Способ отверждения ЛКМ УФ-излучением получил промышленное развитие в конце 1960-х гг., и в настоящее время считается одним из наиболее перспективных. УФ-излучение используют главным образом при получении покрытий из материалов, способных отверждаться за счет реакции полимеризации. Принцип отверждения основан на способности УФ-лучей инициировать реакцию полимеризации олигомерных материалов определенной химической структуры.

Установлена возможность целенаправленного регулирования физико-механических свойств формируемых пленок за счет варьирования компонентов УФ-отверждаемых композиций. Свойства полимерных пленок определяются природой и концентрацией компонентов УФ-отверждаемых композиций, позволяющих в широких пределах регулировать комплекс необходимых свойств. Установлено, что физико-механические свойства УФ-отверждаемых покрытий определяется:

1) скоростью, которая определяется видом излучателя, мощностью, расстоянием от излучателя до отверждаемой поверхности, фотоинициатором (работают на поверхности и в объеме);

2) глубиной процессов отверждения, которая определяется видом излучателя, мощностью, расстоянием от излучателя до отверждаемой поверхности, фотоинициатором (работают на поверхности и в объеме);

3) структурой пространственной сетки, которая определяется природой и количеством:

- олигомера;
- активного разбавителя;
- фотоинициатора.

Необходимые свойства УФ-отверждаемых покрытий, используемые для декоративной косметики (УФ-маникюр):

1) Долговечность – не менее 14 дней:

- блеск в течение всего времени эксплуатации;
- твердость и эластичность (эти два показателя должны соответствовать твердости и эластичности ногтевой пластины, укрепляя и делая ее более твердой);
- адгезия.

2) Простота снятия с ногтевой пластины – 15 мин воздействия растворителя (контактный метод ГОСТ 9.403-80).

В табл. 1 приведены результаты скорости отверждения (реакционная способность) в зависимости от вида активного разбавителя, используемого пигмента и толщины покрытия.

Таблица 1

Реакционная способность

Композиция УФ-лака	Толщина слоя УФ-лака, мкм	Время, мин
Пигмент синий фталоцианиновый № 1/актив. р-ль ИВОА	30	14
	60	15
	90	16
Пигмент синий фталоцианиновый № 2/актив. р-ль ДПГДА	30	10
	60	9
	90	8
Пигмент синий фталоцианиновый № 3/актив. р-ль Photomer 4149F	30	10
	60	14
	90	12
Пигмент флуоресцентный	30	3
	60	4
	90	4
Пигмент-крон среднежелтый	30	5
	60	5
	90	6
Диоксид титана	30	4
	60	3
	90	4

По результатам испытания УФ-лаки с активным разбавителем DPGDA и неорганическими пигментами в среднем отверждаются за 4–5 мин независимо от толщины покрытия, в то время как УФ-лак с органическим фталоцианиновым синим пигментом, независимо от толщины покрытия и изменения в составе лака активного разбавителя, отверждался более чем за 8–10 мин.

Степень отверждения определялась методом исчезновения липкости лакокрасочной пленки, которую устанавливаем легким прикосновением пальцев к поверхности пленки (ГОСТ-19007–73). Поскольку качественный анализ не дает точную оценку степени отверждения покрытия, проводились испытания по определению твердости на микротвердомере ПМТ-3 (табл. 2).

Таблица 2

Результаты измерения твердости на приборе ПМТ-3

Название	Время, мин	Нагрузка, г	Размер диагонали, мкм	Средний размер диагонали, мкм	Твердость, Н/мм ²
Пигмент синий фталоцианиновый	4	20	115	117,5	2,72
			120		
	6		149	151	1,65
			153		
	8		170	173	1,25
			176		

Окончание табл.

Название	Время, мин	Нагрузка, г	Размер диагонали, мкм	Средний размер диагонали, мкм	Твердость, Н/мм ²
Пигмент флуоресцентный	4	20	142	144,5	1,79
			147		
УФ-Белый	4	100	27	26	279,53
			25		
			26		

Как видно по результатам испытаний, неорганический пигмент позволяет получать более твердые покрытия за короткое время.

Для подтверждения долговременности использования были проведены испытания по определению адгезии в комплексной системе, где использовались базовый лак-грунт, пигментированный лак и финишное покрытие. Определение адгезионной прочности проводилось на адгезиметре Neurtek Adhesion tester KN-10 (табл. 3).

Таблица 3

Комплексная адгезия

№	Комплексная система	Сила отрыва, кг/см ²
1	Базовый лак-грунт № 2 + желтый пигментированный лак + гель-лак № 7	54
2	Базовый лак-грунт № 3 + желтый пигментированный лак + гель-лак № 7	12

Адгезионная прочность системы покрытий в первом случае в 4 раза больше, чем во втором. При испытании на приборе отслоение произошло по базовому лаку.

Список литературы

Бабкин О. Э., Бабкина Л. А. Лаки УФ-отверждения // ЛКМ и их применение. 2009. № 5. С. 33–35.

УДК 667

О. Э. Бабкин, О. А. Летунович, И. В. Седова

Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения,

Санкт-Петербург, РФ

e-mail: sedova-1994@mail.ru

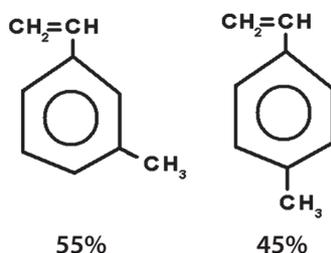
АЛКИЛИРОВАННЫЕ АЛКИДЫ В КОМПОЗИЦИЯХ УФ-ОТВЕРЖДЕНИЯ

Аннотация. Работа посвящена изучению возможности использования УФ-отверждения для получения полимерных покрытий из отечественного сырья и влиянию ингредиентов композиции на физико-механические свойства покрытия.

Ключевые слова: УФ-отверждение, винилированные алкиды, масла.

© Бабкин О. Э., Летунович О. А., Седова И. В., 2015.

Алкилированные алкиды получают модификацией алкидов виниловыми мономерами. Этот процесс необходим для улучшения физико-механических свойств покрытий [1]. Благодаря присутствию в составе алкидов двойных С=С связей их можно использовать в композициях ультрафиолетового отверждения (УФ-отверждения) [1].



Так же основным материалом для изготовления масляных лаков, олиф, масляных красок и эмалей являются жиры растительного происхождения (масла), примерный процентный состав некоторых из них приведен в таблице.

Процентное содержание типов жирных кислот в некоторых маслах

Масло	Жирные кислоты, их содержание в масле, %		
	Насыщенные	Мононенасыщенные	Полиненасыщенные
Оливковое	11	82	7
Подсолнечное	12	27	61
Хлопковое	30	25	45
Кукурузное	16	32	52
Соевое	13	29	58
Льняное	8	32	60

Масла отличаются друг от друга количеством двойных связей, число которых определяется содержащимися в составе непредельными кислотами [2].

В процессе синтеза винилалкидного олигомера его молекулярную массу можно изменять двумя способами. Если заменять одно масло на другое, то будет меняться количество двойных связей в алкилированном алкидном олигомере, а следовательно, будет изменяться его вязкость. Но можно сохранять количество двойных связей, изменяя вязкость количеством винилтолуола.

Список литературы

1. Паттон Т. К. Технология алкидных смол / под ред. К. П. Беляевой. М.: Химия, 1970. С. 101–103.
2. Сатира И. Н. Лакокрасочные материалы, сырье и полупродукты. М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1961. С. 151–152.

УФ-ОТВЕРЖДАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ КОПИРОВАНИЯ ДИФРАКЦИОННЫХ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ С ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ

Аннотация. Разработаны составы фотополимерных композиций (ФПК), приготовлены и исследованы ФПК доступными методами, получены копии дифракционных решеток, проведено сравнение разработанных составов ФПК по свойствам с композицией ОКМ-2, используемой в настоящее время на производстве.

Ключевые слова: фотополимерная композиция, дифракционные оптические элементы, халькогенидное стекло.

Дифракционные оптические элементы (ДОЭ) – это оптические элементы с амплитудными и/или фазовыми дифракционными структурами на поверхности. ДОЭ находят широкое применение в оптике, спектроскопии, лазерной технике, оптоэлектронике и т. д.

Одновременно с появлением ДОЭ встал вопрос о возможности их копирования. Благодаря активному развитию светочувствительных полимеров стало возможным использование их в качестве регистрирующих сред для копирования оптических элементов [2].

В лабораторных условиях были получены четыре состава ФПК на основе полиэфиракрилата и мономеров различной функциональности. Были проведены измерения динамической вязкости, реакционной способности, микротвердости, поверхностного натяжения и поверхностной энергии полученных образцов ФПК [1].

Копирование дифракционных решеток (ДР) осуществлялось контактным способом с дифракционной решетки (частота = 1700 л/мм, глубина \approx 275 нм), изготовленной на халькогенидном стекле (ХГС) [3; 4].

По данным, полученным экспериментально, можно сделать вывод, что реакционная способность у лабораторных образцов выше, чем у производственного образца, в несколько раз. Остальные показатели примерно равны по значению ОКМ-2. Все испытываемые ФПК могут быть применены для копирования ДР, экспериментальное значение глубины рельефа для пропускающей копии ДР при полученном значении дифракционной эффективности (ДЭ) – 6,4% для копий, полученных лабораторными ФПК, составляет примерно 233 нм, когда у копии, полученной производственным образцом при ДЭ = 5,7%, глубина рельефа \approx 220 нм. Для копирования ДР с высокой частотой штрихов нужно модифицировать составы ФПК.

Список литературы

2. Бабкин О. Э. Полимерные покрытия УФ-отверждения: учеб. пособие. СПб.: СПбГУКиТ, 2012. 47с.
3. Бабкин О. Э. 3D макетирование: технологии, оборудование, материалы: монография. СПб.: СПбГУКиТ, 2013. 98 с.
4. Способ изготовления копий дифракционных оптических элементов: пат. RU 2030770 / Стрежнев В. А., Камардин Ю. В., Давлетшина З. Ю., Восковцова Л. М.; заявитель

и патентообладатель: Научно-производственное объединение «Государственный институт прикладной оптики». URL: <http://www.findpatent.ru/patent/203/2030770.html> (дата обращения: 27.08.2015).

5. Борисова З. У. Халькогенидные полупроводниковые стекла. М.: Мир, 2009. 344 с.

УДК 624.21

И. А. Сусоров
ООО «Гидроизоляционные материалы», Санкт-Петербург, РФ
e-mail: igansus@mail.ru

Н. В. Данилова
ОАО «Кронос СПб», Санкт-Петербург, РФ

Т. А. Романова, Я. А. Годзиковская
ОАО «ВНИИЖТ», Москва, РФ

ПОЛИМОЧЕВИННАЯ ГРУНТ-ЭМАЛЬ ДЛЯ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ МОСТОВЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Аннотация. Приведены результаты разработки полимочевинной влагоотверждаемой грунт-эмали «Кронос-Бридж» и данные исследований ее характеристик и свойств образующихся покрытий, предназначенных для антикоррозионной защиты металлических и железобетонных пролетных конструкций железнодорожных мостовых сооружений.

Ключевые слова: антикоррозионная защита, полимочевина, влагоотверждаемая грунт-эмаль, мостовые пролетные конструкции.

Надежность и долговечность мостовых конструкций и сооружений во многом определяются качеством выполнения всех технологических операций процесса антикоррозионной защиты, которые выполняются как на заводе-изготовителе металлоконструкций для вновь создаваемых мостов, так и на строительной площадке при перекраске металлических и железобетонных мостов, находящихся в длительной эксплуатации [1].

Наряду с методом электрохимической защиты металлических пролетных мостовых конструкций и сооружений одним из способов их антикоррозионной защиты является метод окрашивания, создающий лакокрасочное или полимерное изолирующее покрытие, который в настоящее время применяется на более чем 95% эксплуатируемых и вновь строящихся железнодорожных мостах [2]. Для защиты железобетонных мостовых конструкций данный метод является единственно возможным [3], и существует достаточно большое количество лакокрасочных двухкомпонентных систем для этих целей.

Учитывая предъявляемый комплекс требований автодорожников и железнодорожников к лакокрасочным защитным мостовым покрытиям, которые в большинстве случаев близки [4; 5], в ОАО «Кронос СПб» совместно со специалистами ООО «Гидроизоляционные материалы» и ОАО «ВНИИЖТ» разработана влагоотверждаемая грунт-эмаль «Кронос-Бридж» (ТУ 2312-155-20504464-2013), состоящая из двух компонентов, смешиваемых непосредственно перед нанесением при соотношении: Компонент «А» : Компонент «Б» = 4–5:1. Время жизнеспособности смеси при температуре (23±2) °С – не менее 6,0 ч.

Компонент «А» представляет собой 45–65%-й раствор уретанового форполимера с массовой долей NCO-групп 4–5% в смеси ароматических растворителей.

Компонент «Б» представляет собой пигментную пасту со степенью перетирания не более 40 мкм. Для получения темных покрытий, толерантных к воздействию УФ-излучения, при получении компонента «А» используется ароматический полиизоцианат. Светлые цвета и пастельные тона получают при использовании для синтеза компонента «А» алифатического полиизоцианата.

После смешивания компонентов «А» и «Б» и нанесения полученной смеси на защищаемые поверхности полимочевинное защитно-декоративное покрытие формируется за счет отверждения уретанового форполимера влагой воздуха и водой, содержащейся в компоненте «Б».

Покрытие «Кронос-Бридж» прошло комплексный цикл испытаний в ОАО «ВНИИЖТ» и Центре ИССО ОАО «РЖД», полностью отвечает предъявляемым требованиям и включено в нормативно-разрешительную документацию ОАО «РЖД» для окраски эксплуатируемых железнодорожных мостов со сроком службы защитного покрытия не менее 10 лет (технологические регламенты ТТР 069-20504464-2013; ТТР 070-20504464-2013).

Список литературы

1. Овчинников И. Г. и др. Защита от коррозии металлических и железобетонных мостовых конструкций методом окрашивания. – Саратов: Кубик, 2014. 504 с.: ил.
2. Кабанов Е. Б. и др. Комплексная защита металлических пролетных строений мостов // Мир дорог. 2010. № 48. с. 61.
3. Овчинников И. Г. и др. Защита от коррозии металлических и железобетонных мостовых конструкций методом окрашивания // Промышленные покрытия. 2014. № 7. с. 74–77.
4. СТО 01393674–007–2011. Защита металлических конструкций мостов от коррозии методом окрашивания. М.: ОАО «ЦНИИС» ГК «Транстрой», 2011. 54 с.
5. Технологические указания по окраске металлических конструкций железнодорожных мостов. М.: ОАО «ВНИИЖТ» ОАО «РЖД», 2012. 124 с.

УДК 678.026.34

И. А. Сусоров, Ю. Л. Бузинер
ООО «Гидроизоляционные материалы», Санкт-Петербург, РФ
e-mail: igansus@mail.ru
Г. С. Рояк, В. С. Добкин
ОАО «ЦНИИС», Москва, РФ
e-mail: dobkinvs@tsniis.com

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАПЫЛЯЕМОГО ПОЛИМОЧЕВИННОГО ПОКРЫТИЯ «ПЕТРОМАСТ 21» ДЛЯ ГИДРОИЗОЛЯЦИИ И АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ ТРАНСПОРТНЫХ КОНСТРУКЦИЙ И СООРУЖЕНИЙ

Аннотация. Получение качественных изоляционных покрытий с высокими эксплуатационными характеристиками, сохраняющимися в течение длительного времени, – один из наиболее важных факторов, гарантирующих надежность и продолжительный срок службы различных конструкций и сооружений [1].

Ключевые слова: напыляемая полимочевинная мастика, антикоррозионная и гидроизоляционная защита, искусственные транспортные конструкции и сооружения.

© Сусоров И. А., Бузинер Ю. Л., Рояк Г. С., Добкин В. С., 2015.

В последние десятилетия существенно возросли требования со стороны заказчиков к качеству и долговечности гидроизоляционных и антикоррозионных материалов и покрытий на их основе, предназначенных для защиты железобетонных и металлических искусственных транспортных конструкций и сооружений. Особенно это касается таких ответственных объектов, как мосты, эстакады, виадуки, путепроводы (защита ортотропных плит и балластных корыт). Это ведет к неуклонному сокращению объема использования традиционных изоляционных материалов на битумной основе и переходу на применение современных полимерных мастичных композиций, наносимых прогрессивным методом безвоздушного напыления [2; 3].

Наиболее полно из двухкомпонентных напыляемых мастик основному требованию – обеспечению устойчивости к влиянию разрушительного воздействия внешних агрессивных факторов на транспортные конструкции и сооружения при надежном сохранении эксплуатационных параметров покрытий во времени – отвечают полимочевинные, полиуретановые и их «гибридные» системы – полимочевинуретановые. Ни один класс других пленкообразователей не обладает таким многообразием свойств, которые позволяют получать изоляционные покрытия с широким диапазоном заданных характеристик [4; 6].

Учитывая весь комплекс требований, предъявляемых к изолирующим покрытиям при строительстве и эксплуатации мостовых конструкций и сооружений, в ООО «Гидроизоляционные материалы» разработано гидроизоляционно-антикоррозионное защитное покрытие «Петромаст 21» (ТУ 5775-002-11170515-2014), представляющее собой монолитный эластомер в виде бесшовной пленки со 100%-м сухим остатком, формирующийся на защищаемой поверхности в результате напыления двухкомпонентной высокорекреакционной полимочевинной мастики «Петромаст 21» (объемное соотношение между NCO-компонентом и NH₂-компонентом 1:1; время жизнеспособности смеси компонентов 5–10 с; плотность покрытия 1,15–1,20 г/см³; адгезия к стальной поверхности – не менее 5,0 МПа).

Отсутствие летучих растворителей в составе исходных компонентов обеспечивает не только экологичность применяемой технологии нанесения мастики, но и отсутствие усадки и внутренних напряжений в образующемся полимерном покрытии, обладающем превосходными барьерными свойствами, устойчивым к комплексному воздействию атмосферных, химических, температурных и механических факторов и обеспечивающем надежную гидроизоляционную защиту на срок не менее 30 лет. Характеристики покрытия «Петромаст 21» полностью отвечают требованиям ГОСТ 26589-94, и оно включено в нормативно-разрешительную документацию ГК «Трансстрой».

Список литературы

1. НПК «СпецПолимер» – синтез современных технологий и профессионализма // Строительные материалы. 2006. № 5. С. 26–28.
2. Лобановский В. Д., Ермаков А. В. Современные методы защиты строительных конструкций, зданий и сооружений и технологического оборудования от коррозии // Коррозия Территории Нефтегаз. 2006. № 3 (5). С. 24–25.
3. Гоц В. Л., Ларин А. В. Современное окрасочное оборудование. Методы распыления. М.: Пэйнт-Медиа, 2005. 174 с.: ил.
4. Дувакина О. В. Защитные покрытия на основе полимочевин. Основные свойства и применение в промышленности и строительстве // Полиуретановые технологии. 2005. № 1. С. 30.
5. Рояк Г. С. и др. Полиуретановые композиции в транспортном строительстве // Транспортное строительство. 2002. № 3. С. 19–20.
6. Zubielewicz M., Gnof W. Антикоррозионные лакокрасочные покрытия нового поколения // Промышленная окраска. 2006. № 2. С. 13–14.

УПРАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аннотация. В данной работе обоснована концепция управления электрическими характеристиками композитов путем модифицирования кислотно-основных свойств поверхности твердотельных компонентов.

Ключевые слова: композит, поверхность, проводимость, диэлектрическая проницаемость.

Полимерные композиционные материалы с определенными электрическими свойствами используются в традиционной электронной технике, печатной электронике в качестве «умных материалов». Управление свойствами композитов возможно регулированием как концентраций и объемных характеристик компонентов, так и межфазных процессов с участием поверхности твердого тела, которое в рамках научной школы чл.-корр. В. Б. Алесковского можно представить как совокупность остова и активных центров различной природы.

В данной работе предложена и обоснована концепция управления электрическими характеристиками композитов путем модифицирования кислотно-основных свойств поверхности твердотельных компонентов физическими, физико-химическими и химическими методами. Выявлена количественная взаимосвязь между кислотно-основными свойствами поверхности проводников, диэлектриков и люминофоров и электрическими и люминесцентными свойствами композитов на их основе (электропроводность, порог перколяции, тангенс угла диэлектрических потерь, диэлектрическая проницаемость, яркость свечения).

Предложено для прогнозирования диэлектрической проницаемости композитов ввести в формулу Лихтенеккера параметр, отражающий интенсивность межфазных взаимодействий. Показано, что при использовании растворов полимеров таким параметром является концентрация активных центров, по которым происходит кислотно-основное взаимодействие со связующим. В случае латексных композитов в качестве такого параметра предложено использовать разность величин рН латекса и Но поверхности наполнителя. Установлено, что снижение величины этой разности приводит к возрастанию диэлектрической проницаемости латексных композитов (для изолирующих материалов) и увеличению порога перколяции (для проводящих).

Показано, что перспективным методом модифицирования свойств поверхности функциональных наполнителей композитов является использование подхода «ядро-оболочка» [1]. Дополнительный эффект дает использование магнитных оболочек, позволяющих управлять структурой композита действием магнитного поля на этапе его формирования.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ 14-07-00277 и Минобрнауки РФ (соглашение 14.574.21.0002, уникальный идентификатор RFMEFI57414X0002) и программы ОХНМ РАН № 7.

Список литературы

1. Сычев М. М. и др. Диэлектрические свойства композиционного материала на основе ВаТiO₃ со структурой «ядро-оболочка» // Известия ВУЗов. Сер. Физика. 2014. Т. 57. № 7/2. С. 179–186.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК LED-ОТВЕРЖДЕНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ОЛИГОМЕРОВ И АКТИВНЫХ РАЗБАВИТЕЛЕЙ

Аннотация: Влияние функциональности олигомеров и активных разбавителей на физико-механические свойства пленок.

Ключевые слова: УФ-отверждение композиции, олигомеры, мономеры.

Современные УФ-отверждаемые композиции, как правило, не содержат летучих органических соединений и поэтому соответствуют требованиям по ограничению летучих органических соединений. Благодаря тому, что время отверждения краски занимает всего несколько секунд, УФ-отверждаемые композиции пригодны для использования в поточном производстве и в условиях экономии времени на сушку окрашенных изделий – это преимущество, достичь которого сегодня не позволяет никакой другой метод окрашивания [1].

Основными компонентами УФ-отверждаемых систем являются пленкообразователи и активные разбавители, которые содержат $C=C$ связи. Благодаря этим связям пленки приобретают такие свойства, как твердость, прочность при изгибе и растяжении, прочность к истиранию и химическую стойкость. Пленкообразователи в УФ-отверждаемых системах разнообразны не только по молекулярной массе, которая составляет от 500 до 2500 г/моль, но и по природе олигомера. В настоящее время наиболее востребованными для радикальной полимеризации олигомерами в области покрытий являются:

- ненасыщенные полиэфирные;
- эпоксиакрилаты, сложные полиэфирные акрилаты;
- простые полиэфирные акрилаты;
- аминомодифицированные полиэфирные акрилаты;
- уретанакрилаты.

Тип пленкообразователя определяет защитные и физико-механические свойства покрытий, а также реакционную способность. Уретанакрилаты являются универсальным пленкообразующим для УФ-отверждаемых покрытий. Они отличаются высокой устойчивостью к ударам, царапинам, истиранию, химической стойкостью и твердостью. В зависимости от функциональности уретанакрилаты, участвуя в процессе радикальной полимеризации, образуют сетчатую структуру полимера; чем выше функциональность уретанакрилатного олигомера, тем более плотносетчатые образуются полимерные материалы, тем выше их физико-механические свойства. Уретанакриловые олигомеры имеют один недостаток – высокую вязкость. Понизить вязкость позволяют активные разбавители, которые входят в состав УФ-отверждаемых композиций. В процессе УФ-отверждения они встраиваются в полимерную структуру покрытия. Для установления вязкости имеются моно-, ди-, три- и полифункциональные соединения (таблица).

Активные разбавители

№	Химическое название	Наименование	Фирма-производитель	ММ	Функциональность	η , Па·с	ρ , г/см ³
Монофункциональные акрилаты							
1	Полипропиленгликоль (6) акрилат	Bisomer PPA6	Cognis	420	1	0,09	–
2	Полиэтиленгликоль (6) акрилат	Bisomer PEA6	Cognis	336	1	0,045	–
3	Изоборнил акрилат	IBOA	Cytec	208	1	0,009	0,98
4	Фенолэтоксилат-моноакрилат (ФЭА)	Photomer 4039F	Cognis	265	1	0,02	–
5	Гидроксиэтилен-метакрилат			130	1	0,008	–
Дифункциональные акрилаты							
6	Этоксилированный диакрилат Бисфенон-А	Photomer 4028A	Cognis	500	2	1,4	1,14
7	Пропоксилированный диакрилатнеопентилгликоля	Photomer 4127F	Cognis	330	2	0,015	1,01
8	Дипропиленгликоль диакрилат (ДПГДА)	Photomer 4226F	Cognis	250	2	0,01	1,06
		Laromer DPGDA	BASF	250	2	0,01	1,046
9	Бутандиол диакрилат	Laromer BDDA	BASF	200	2	0,005	1,049
10	Гександиол диакрилат (ГДДА)	HDDA	Cytec	226	2	0,01	1,03
11	Трипропиленгликоль диакрилат	TPGDA	Cytec	300	2	0,015	1,05
12	Триметилпропан диалил эфир	TMPDE 80	Perstop	210,7	2	0,015	–
Трифункциональные акрилаты							
13	Пропоксилированный триметилпропан триакрилат	Photomer 4027F	Cognis	475	3	0,095	–
14	Этоксилированный триметилпропан триакрилат	Photomer 4149F	Cognis	430	3	0,07	–
15	Глицерин триакрилат	SR 9020	SARTOMER	428	3	0,095	–
16	Пентаэритиол триакрилат	SR 4440	SARTOMER	298	3	0,85	–

С увеличением функциональности активных разбавителей от одного до трех возрастает их реакционная способность, увеличивается твердость образующегося покрытия, но при этом снижается его эластичность.

УФ-отверждаемые композиции для УФ-маникюра должны отвечать следующим требованиям:

- не содержать высоколетучих токсичных компонентов;
- обладать требуемой вязкостью, иметь незначительную усадку и температуру менее 60 °С в результате полимеризации;
- не терять защитно-декоративных свойств в процессе эксплуатации (не менее 14 дней);
- легко сниматься после эксплуатации.

Скорость фотополимеризации зависит от следующих факторов:

- от химического строения соединений, входящих в состав композиции;
- от толщины слоя покрытия (чем толще слой, тем больше времени необходимо для выдержки под УФ-лампой);

- от количества световой энергии, приходящейся на единицу поверхности покрытия;
- от спектра источника излучения.

Ультрафиолетовая лампа является необходимым устройством для сушки лака. Огромную роль играют лампы, установленные внутри корпуса. В зависимости от их вида разделяют:

- УФ-лампы, оснащенные люминесцентными лампочками;
- светодиодные LED-лампы [2].

Преимущества использования LED-ламп для ногтей очевидны: они долговечны, у них небольшие размер и вес, они не нагревают рабочую зону и, самое главное, – материал для наращивания ногтей в них отвердевает очень быстро. Недостатков у LED-ламп только два – дороговизна и избирательность в отношении материалов: далеко не все гели для наращивания ногтей затвердевают в них быстро, а некоторые вообще не застывают [3].

Список литературы

1. *Бабкин О. Э.* Полимерные покрытия УФ-отверждения: учеб. пособие. – СПб.: СПбГУКиТ, 2012. 47 с.
2. URL: <http://ya-nails.com/artilces/tools/uf-lampa.html> (дата обращения: 26.08.2015).
3. URL: <http://www.akaziya.ru/stati/materials/uf-ili-led-lampa.shtml> (дата обращения: 26.08.2015).

УДК 621.357.7

Л. С. Цыбульская, Т. В. Гаевская, С. С. Перевозников

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь
e-mail: tsybul@bsu.by

ФОРМИРОВАНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-МЕТАЛЛОИД

Аннотация. Проведены исследования влияния природы и концентрации соединений бора, фосфора и серы, а также углеродных наноматериалов на структуру, морфологию и проявляемые свойства электрохимически осажденных покрытий никель-металлоид.

Ключевые слова: функциональные покрытия, структура, свойства.

Неуклонно растущий уровень производства и расширение областей применения функциональных металлических покрытий выдвигает все новые требования, предъявляемые к физико-механическим, коррозионно-химическим и электромагнитным свойствам покрытий. Это определяет возросший в последнее время интерес к электроосаждению легированных металлоидом никелевых покрытий, а также нанесению композиционных покрытий с наноматериалами, диапазон свойств которых значительно шире и разнообразнее, чем у электроосажденного никеля [1]. Среди данных покрытий перспективными являются бор- и фосфорсодержащие покрытия на основе никеля, а также композиционные покрытия с углеродными наноматериалами, так как они характеризуются высокой износостойкостью и микротвердостью, термической стабильностью и жаропрочностью, низким и стабиль-

ным во времени переходным сопротивлением, хорошей паяемостью и свариваемостью ультразвуком с алюминиевым проводником [2; 3]. Проведение комплексных исследований по влиянию природы и концентрации металлоидов: соединений бора (декагидро-клого-декаборат натрия, пиридин-, морфолин-, диметиламин- и триметиламин-боранов), соединений серы (сахарин, хлорамин Б) и фосфора (фосфористая кислота), а также углеродных наноматериалов (ультрадисперсный алмаз, нановолокна, фуллеренолы) на структурное состояние и морфологию формируемых покрытий на основе никеля, а также на проявляемые ими физико-механические, коррозионно-химические и электрические свойства позволило для каждой конкретной задачи осуществить целенаправленный синтез поликристаллических, аморфных или композиционных покрытий методом электрохимического осаждения. На основании результатов исследования разработаны технологические процессы электрохимического осаждения функциональных покрытий никель-металлоид на детали различного назначения и внедрены в серийное производство на предприятиях Республики Беларусь и Российской Федерации.

Список литературы

1. *Мамаев В. И., Кудрявцев В. Н.* Никелирование. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 192 с.
2. *Bekish, Yu. N., Poznyak S. K., Tsybulskaya L. S., Gaevskaya T. V.* Electrodeposited Ni-B alloy coatings: structure, corrosion resistance and mechanical properties // *Electrochim. Acta.* 2010. Vol. 55. P. 2223–2231
3. *Перевозников С. С., Цыбульская Л. С., Позняк С. К.* Защитная способность химически и электрохимически осажденных покрытий никель-фосфор в хлоридсодержащей среде // *Свиридовские чтения: Сб. ст.* 2015. Вып. 11. С. 105–112.

УДК 66.081.6

Д. А. Чулкова, О. Э. Бабкин

Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения,
Санкт-Петербург, РФ
e-mail: dariachulkova@yandex.ru

РЕГУЛИРОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОЗДУШНЫХ ФИЛЬТРОВ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОЛИМЕРНЫМИ ПРОПИТКАМИ

Аннотация. В данной работе рассматривается модифицирование состава полимерных пропиток для воздушных фильтров на основе целлюлозы.

Ключевые слова: фильтры, целлюлоза, пропитки, фильтровальные материалы.

На данный момент фильтровальные материалы являются необходимыми для многих отраслей производства, а именно: автомобильной промышленности, лабораторий, а также для специализированных сортов бумаги. Бумага используется для изготовления фильтров очистки воздуха, масла и топлива для легковых и грузовых машин. В соответствии с назначением бумага должна иметь определенную пористую структуру и достаточно высокие прочностные показатели [1].

Для того чтобы бумага приобрела определенную направленность, создаются пропитки на основе полимеров, которые обеспечивали бы придание бумаге следующих показателей [2]:

- 1) существенно, в 2–3 раза увеличена прочность на разрыв и сопротивление продавливанию;
- 2) бумага должна приобрести жесткость, обеспечивающую возможность ее гофрирования и стабильность гофры, но не должна быть хрупкой;
- 3) гидрофобность, с сохранением пористой структуры бумажной основы;
- 4) бензо- и маслостойкость;
- 5) влагопрочность, т. е. прочность бумаги после выдерживания ее в воде в течение 30 мин должно составлять не менее 50% от прочности в сухом состоянии (для некоторых видов бумаги влагопрочность должна быть 80–90%).

Классификация полимерных пропиток [3]:

- 1) акриловые;
- 2) стиролакриловые;
- 3) уретановые;
- 4) хлорвиниловые;
- 5) бутадиенстирольные;
- 6) ПВА и др.

В современной промышленности упор идет на стиролакриловые полимерные пропитки, так как они являются оптимальными по цене и по качеству выпускаемых изделий с их помощью. Пропитка новолачной смолой и акриловым латексом повышает прочность бумаги, ее размерную стабильность, улучшает устойчивость к растворителям и другим химическим веществам, увеличивает термоустойчивость.

В состав бумаги могут входить различные виды целлюлозных волокон, а также искусственные и синтетические волокна, которые используются для придания ей специальных свойств, например, повышенной прочности.

Помимо вышеперечисленных способов улучшения бумаги существует еще два вида модифицирующих добавок.

1. Добавки для понижения температуры стеклования, т. е. коалесценты. Коалесценты предназначены для понижения минимальной температуры пленкообразования, облегчения процесса коалесценции (слипания или слияния капель пленкообразующего). В отличие от истинных пластификаторов эти растворители не остаются в пленке, так как их остатки отрицательно сказываются на эксплуатационных свойствах лакокрасочных покрытий. Коалесценты испаряются с различной скоростью в зависимости от температуры окружающей среды, влажности, температуры кипения и остаточного давления паров. Примерами их являются сшиваемые водой гликолевые эфиры (бутилдигликоль, дипропиленгликоль и т. д.) и их ацетаты.

2. Гидрофобные добавки: парафины, селановые, силиконовые, фторпласты, фторуглеродные.

Список литературы

1. *Сергеева А. С.* Технологический контроль целлюлозно-бумажного производства. М.: Лесная промышленность, 1969. 216 с.
2. *Иванов С. Н.* Технология бумаги. М.; Л.: Гослесбумиздат, 1960.
3. *Воробьев В. А., Андрианов Р. А.* Технология полимеров: учебник для вузов. 2-е изд., перераб. М.: Высш. шк., 1980. 303 с.

Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения,
Санкт-Петербург, РФ

А. В. Соковишин, М. И. Чумаков, Е. В. Махова, В. В. Нечистяк
Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики
(ФГУП ВНИИА), Москва, РФ
e-mail: biomednet@mail.ru

ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ ЛАКИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ ДЛЯ ВЛАГОЗАЩИТЫ РАДИОЭЛЕКТРОННОЙ АППАРАТУРЫ

Аннотация. В работе представлены результаты исследований влияния винилалкоксисиланов на свойства конформных влагозащитных покрытий УФ-отверждения. Итогом работы явились разработка рецептуры и выпуск лака под маркой UniProm 1075 ТУ 2316-019-50003914-2006 изм. 3.

Ключевые слова: влагозащита, ультрафиолетовое отверждение, поверхностная энергия, влагопроницаемость, кинетика отверждения, имитация воздействий хранения.

При эксплуатации радиоэлектронной аппаратуры в экстремальных условиях возможны сбои и отказы в работе вследствие повышенной влажности и выпадения росы, в связи с чем необходима влагозащита печатного монтажа полимерными лаками, выполняющими барьерные функции. Применение лаков ультрафиолетового отверждения (УФ-отверждения) осложняется невозможностью попадания излучения в «теневые зоны» (под элементы и другие места). Для решения данной задачи применяются лаки бинарного отверждения [1; 2]. В местах, где отсутствует доступ УФ-излучения, происходит отверждение изоцианатных компонентов влагой воздуха с образованием мочевиновых групп.

В данной работе изучено влияние химической структуры и концентраций модифицирующих добавок на основе кремнийорганических соединений (винилалкоксисиланов) на свойства формируемых покрытий, а также имитации воздействий хранения на свойства покрытий. Проведены исследования влагопроницаемости, поверхностной энергии, физико-механических и диэлектрических свойств. Оценена кинетика отверждения.

Установлено, что удельное объемное электрическое сопротивление и электрическая прочность покрытий не зависят от концентрации кремнийорганического модификатора и времени выдержки на воздухе, т. е. отвержденная под действием УФ-излучения акрилатная составляющая обеспечивает необходимые диэлектрические свойства. При этом тип заместителя в винилалкоксисилане оказывает существенное влияние на электрическую прочность покрытий. При этом для короткоцепочечного винилтриметоксисилана отсутствует зависимость от концентрации, а для длинноцепочечного трис-(2-метоксиэтокси)-винилсилана, наоборот, наблюдается четко выраженное снижение электрической прочности с увеличением его концентрации. Следует отметить, что данный параметр критичен только для высоковольтной аппаратуры. Для большинства случаев рабочее напряжение радиоэлектронных схем не превышает 5 В, и, следовательно, снижением электрической прочности до ~20 000 В можно пренебречь.

Отверждение изоцианатного компонента под действием влаги воздуха с образованием полиуретан-мочевиновой составляющей оказывает решающее влияние на твердость

покрытия и на поверхностную энергию, которые существенно зависят от времени отверждения. Наиболее твердыми являются образцы без кремнийорганической добавки, а по мере возрастания концентрации винилсиланов твердость снижается.

Это объясняется появлением низкополярных кремнийорганических участков в макромолекулах покрытий, и, как следствие, индуцированным снижением межмолекулярного взаимодействия.

На 14-й день твердость достигает своего максимума и выходит на постоянные значения, что связано с исчерпанием изоцианатной компоненты и достижением полного отверждения покрытий.

ИК-анализ подтверждает, что к концу второй недели в образцах, отвержденных на воздухе при влажности ~70%, скорость снижения концентрации изоцианатных групп существенно снижается, и, соответственно, можно говорить о полноте отверждения покрытий.

После проведения испытаний, имитирующих воздействие хранения, произошло растрескивание и отслоение от подложек некоторых лаковых покрытий, в том числе всех немодифицированных.

Без видимых изменений остались следующие лаки:

– на основе олигомера А, с винилтриметоксисиланом в концентрации 7 и 10%, а трис-(2-метоксиэтокси)-винилсиланом в концентрации 10%;

– на основе олигомера В, с винилтриметоксисиланом в концентрации 10%, а трис-(2-метоксиэтокси)-винилсиланом в концентрации от 2 до 10%.

Таким образом, введение винилалкоксисиланов увеличивает не только адгезионные свойства, но и эластичность отвержденного покрытия. Вывод подтверждается тем, что в случае немодифицированных покрытий происходит не только отслоение, но и растрескивание.

Следующим этапом работы было изучение испытаний, имитирующих воздействие хранения, на диэлектрические свойства покрытий. Результаты исследований показали, что имитация длительного хранения оказывает некоторое негативное влияние на удельное объемное электрическое сопротивление готовых покрытий. Все значения снизились на ~1 порядок и составили $\sim 10^{14}$ Ом · см, что находится на уровне традиционно применяемого лака УР-231 [3].

В результате проведенных исследований по совокупности физико-механических, диэлектрических и влагозащитных свойств были выбраны две рецептуры лаков. Однако, принимая во внимание более высокую стойкость к соляному туману и электрическую прочность, было отдано предпочтение только одной рецептуре. В настоящее время лак данной рецептуры запущен в производство под маркой «UniProm 1075» ТУ 2312-075-91934056-2013 изм. 1-3. Рецептура лака и его свойства представлены в табл. 1 и табл. 2, соответственно.

Таблица 1

Состав рецептуры лака «UniProm 1075»

Компонентный состав	Содержание компонентов, масс. ч.
Алифатический уретанакрилатный олигомер с изоцианатными группами	82
Фотоинициатор 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид	0,9
Фотоинициатор 2-гидрокси-2-метилфенилпропанон	6,3
Растекатель-дезаэратор (ПАВ) – органоимодифицированный полисилоксан	0,1
Винилтриметоксисилан	10

Характеристики лака «UniProm 1075»

Параметр	Значение
Внешний вид	Бесцветная или желтоватая, опалесцирующая жидкость
Вязкость, не более	1,4 Па · с
Время УФ-отверждения до степени 3	Не более 15 с
Адгезия методом решетчатых надрезов, баллы, не более	1
Стойкость к соляному туману на образцах из стали 08ПС, ч	Не менее 500

Список литературы

1. Казаченко Н. Н., Бабкина Л. А., Бабкин О. Э. Влагозащита для плат // Наука и современность-2011: Сб. материалов XIII междунар. науч.-практ. конф. Ч. 3 / под общ. ред. С. С. Чернова. Новосибирск: НГТУ, 2011. С. 88–93.
2. Бабкин О. Э., Махова Е. В., Нечистяк В. В., Чумаков М. И. Влияние природы влагозащитного покрытия на влагозащиту плат // Лакокрасочные материалы и их применение. 2013. № 8. С. 43–48.
3. Нечистяк В. В., Махова Е. В., Чумаков М. И. Материалы для влагозащиты печатного монтажа // Промышленная окраска (Технологии. Материалы. Оборудование). 2011. № 5. С. 38–44.

УДК 541.138

А. Б. Шеин, В. И. Кичигин, А. Ш. Шамсутдинов

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, РФ

e-mail: ashein@psu.ru

РЕАКЦИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА СИЛИЦИДАХ МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА

Аннотация. Методами поляризационных и импедансных измерений проведены исследования кинетики и механизма реакции выделения водорода на силицидах металлов триады железа.

Ключевые слова: водород, силициды, импеданс.

Исследованы кинетика и механизм реакции выделения водорода (PВВ) на силицидах Co_2Si , CoSi , CoSi_2 , FeSi , NiSi в растворах x М H_2SO_4 + $(0,5-x)$ М Na_2SO_4 ($x = 0,05-0,5$) и y М KOH ($y = 0,2-2$) методами поляризационных измерений и электрохимической импедансной спектроскопии. При анализе импедансных данных использовалась эквивалентная схема, которая в кодах описания цепей имеет вид $R_s(Q[R_1(R_2C_2)])$, где R_s – сопротивление раствора, Q – элемент постоянной фазы (СРЕ), R_1 , R_2 и C_2 – элементы фарадеевского импеданса. Экспериментальные спектры импеданса Co_2Si - и CoSi_2 -электродов в кислых и щелочных растворах хорошо описываются с помощью данной эквивалентной схемы. Значения параметров эквивалентной схемы определяли с помощью CNLS. При интерпретации результатов EIS использовали критерии, предложенные в [1].

Щелочные растворы. Сделан вывод, что адсорбция атомарного водорода на поверхности силицидов в щелочных средах описывается уравнением изотермы Ленгмюра, а HER протекает по механизму Фольмера – Гейровского (вторая стадия – скорость определяющая).

Установлено, что параметр p в выражении импеданса СРЕ ($Z_{\text{СРЕ}} = Q^{-1}(j\omega)^{-p}$) в 1М КОН увеличивается в ряду $\text{CoSi}_2 < \text{Co}_2\text{Si} < \text{Co}$ и при повышении катодной поляризации приближается к 1,0.

Кислые растворы. Для CoSi_2 -электрода в 0,5М H_2SO_4 экспериментальные значения $\partial \log R_1 / \partial E$, $\partial \log R_2 / \partial E$ и $\partial \log C_2 / \partial E$ равны 9, 14,0 и $-12,5 \text{ В}^{-1}$, соответственно. Последние два значения являются промежуточными между теоретическими значениями производных для механизмов Фольмера–Гейровского и Фольмера–Тафеля, и было сделано предположение, что РВВ на CoSi_2 в кислых средах протекает по двухмаршрутному механизму Фольмера–Гейровского–Тафеля. Однако показано, что наличие реакции абсорбции водорода (РАВ), протекающей с кинетическим контролем, также приводит к понижению $\partial \log R_2 / \partial E$ и $\partial \log C_2 / \partial E$ по сравнению с величинами этих производных для механизма Фольмера–Гейровского без РАВ.

Для Co_2Si , FeSi , NiSi в 0,5 М H_2SO_4 экспериментальные значения $\partial \log R_1 / \partial E$, $\partial \log R_2 / \partial E$ и $\partial \log C_2 / \partial E$ близки к теоретическим для механизма Фольмера–Гейровского при лимитирующей второй стадии (при изотерме Ленгмюра для H_{ads}).

Список литературы

1. Kichigin V. I., Shein A. B. Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochim. Acta*. Vol. 138. P. 325–333.

УДК 544.52

О. Э. Бабкин, В. В. Ильина, Л. А. Бабкина

Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения,
Санкт-Петербург, РФ
e-mail: obabkin@rambler.ru

ЗАЩИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КОНСЕРВАЦИИ РЕСТАВРИРУЕМЫХ ОБЪЕКТОВ

Аннотация. Рассмотрены проблемы защиты поверхности объектов монументальной скульптуры от негативного воздействия окружающей среды. Предложен вариант создания полимерного покрытия, создаваемого технологией УФ-отверждения. Представлена рецептура фотополимерной композиции, предполагающая использование текстурных добавок для создания внешне идентичных исходному материалу покрытий.

Ключевые слова: полимерные покрытия, реставрация.

Одним из распространенных методов защиты поверхности предметов монументального искусства (скульптура, памятники, барельефы и пр.) является их покрытие защитным материалом. Например, известен прием защиты гипсовых скульптур от загрязнений методом создания на поверхности полимерной пленки из спирто-водного раствора поливинилбутираля [1]. Есть похожий технологический прием – защита пористых поверхностей

реставрируемых исторических артефактов обработкой полимеросодержащим раствором с образованием покрытий, представляющих собой полупроницаемые мембраны, сформированные из полиэлектролитных комплексов [2]. В этом случае используются низкоконцентрированные (до 2%) растворы полиэлектролитов с ММ, не превышающей 300000 (например, смеси поливинилпирролидона ММ 200000 с полиакриловой кислотой ММ 200000 или с полифторакриловой кислотой ММ 200000), в спирте или водно-спиртовой смеси (1:1; 2:1). В обоих упомянутых методах механизм формирования покрытия происходит за счет испарения растворителя. Известны варианты создания полимерных покрытий на поверхности мраморных скульптур и элементов архитектуры из гипса, мрамора или строительной керамики для предотвращения биоповреждений [3]. В этом случае в полимерную композицию, представляющую собой смесь поливинилбутираля, полиметилметакрилата и мраморного порошка в этиловом спирте, до нанесения на реставрируемую поверхность вводят специальную антисептическую добавку – катапол.

В работе предложен вариант формирования покрытий методом УФ-отверждения, не предполагающим использование агрессивных растворителей. Технология предполагает создание фотополимерной композиции, которая может наноситься методом распыления или кистью на реставрируемую поверхность, и мгновенно отверждаться под воздействием УФ-излучения. Достоинством технологии является скорость формирования твердого покрытия, а также селективность проведения реставрационной обработки поверхности.

Исследовались композиции на основе эпоксиакрилового олигомера в смеси с изоборнил-акрилатом и 1-гидроксициклооксилфенилкетонем с добавкой неорганического пигмента оксид хрома (III) в случае необходимости восстановления цвета на участке реставрируемой поверхности, в качестве инициатора использован 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид. Для исследований выбраны минеральные пигменты как предпочтительные для УФ-полимеризующихся композиций [4]. Выявлено, что эпоксиакриловая композиция без добавки пигмента обладает высокой реактивностью (время отверждения до критерияльного значения твердости 0,30 у. е. ~3–5 с). Введение пигмента увеличивает время отверждения по критерию 0,3 у. е. в 2-4 раза в зависимости от концентрации пигмента 10–20%. Сформированное покрытие характеризуется достаточной адгезионной прочностью (~1 Н/мм²), эластичностью (1 мм), высокой прочностью на удар (~0,8 м).

Список литературы

1. Способ защиты гипсовых скульптур от загрязнений: Патент RU 977222. URL: <http://www.findpatent.ru/patent/97/977222.html> (дата обращения: 09.06.2015).
2. Способ реставрации предметов истории и культуры: Патент RU 2230121. URL: <http://www.findpatent.ru/patent/223/2230121.html> (дата обращения: 12.06.2015).
3. Способ защиты пористой поверхности реставрируемых памятников культуры: Патент RU 2092322. URL: <http://www.findpatent.ru/patent/209/2092322.html> (дата обращения: 22.06.2015).
4. Максимова М. А., Бабкин О. Э., Бабкина Л. А. Влияние размеров и формы частиц пигментов на реактивность УФ-композиций // Лакокрасочные материалы и их применение. 2013. № 4. С. 44–46.

СОДЕРЖАНИЕ

О. Э. Бабкин, Е. Д. Войнолович ВЫБОР ФОТОИНИЦИАТОРА В УФ-ОТВЕРЖДАЕМЫХ ОГНЕЗАЩИТНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ	7
W. J. Suprun BIO-BUTANOL: RAW MATERIAL FOR THE FINE AND POLYMER CHEMISTRY	8
П. С. Баскаков, К. П. Мальцева, В. В. Строкова ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВЫХ ДИСПЕРСИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ЦЕМЕНТНЫХ СУБСТРАТОВ	9
W. J. Suprun, M. Pietraszczek, M. Kasprick, R. Gläser LOW TEMPERATURE NH ₃ -SCR ON SUPPORTED COPPER AND MANGANESE OXIDES CATALYSTS	11
Е. А. Авчинникова, С. А. Воробьева, Ю. А. Федотова, В. Г. Баев СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОЧАСТИЦ FECO, FECO-CU, FECO-AG, FECO-AU	12
О. Э. Бабкин, Е. Д. Мыскина ИЗУЧЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ СТИРОЛСОДЕРЖАЩИХ ЛАТЕКСОВ	13
Л. А. Бабкина, В. П. Великуденичева ПУТИ РЕШЕНИЯ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ УФ-КОМПОЗИЦИЙ LED-ОТВЕРЖДЕНИЯ	14
Е. А. Власов, Ю. Н. Нагурянская ФОРМИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ	15
П. Ю. Гончарова, С. С. Мнацаканов ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНО-ОЛИГОМЕРНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ БИТУМА	17
М. В. Гравит, О. А. Зыбина, А. В. Варламов, С. В. Тихомирова ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК ПОЛИФОСФАТА АММОНИЯ	18
Е. А. Дорофеева, А. Ю. Постнов ПРОВЕДЕНИЕ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ Н-ГЕПТАНА С ПРИМЕНЕНИЕМ КОБАЛЬТОВЫХ И НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ	19
А. С. Дринберг СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ	20
А. С. Дринберг НАНОДИСПЕРСИИ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ	22
О. Э. Бабкин, А. В. Жданова ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ УФ-ОТВЕРЖДАЕМЫХ ПЛЕНОК	23
О. А. Зыбина, С. С. Мнацаканов РЕЦЕПТУРНЫЕ ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ОГНЕЗАЩИТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ВСПУЧИВАЮЩЕГОСЯ ТИПА	24

В. И. Полякова, О. А. Зыбина, С. С. Мнацаканов ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ ВКЛАД ДИОКСИДА ТИТАНА В ТЕРМОЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИНТУМЕСЦЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ.....	25
М. В. Изотова, К. В. Изотова, К. А. Павлова, О. Э. Бабкин МОДИФИКАЦИЯ УФ-ОТВЕРЖДАЕМЫХ КОМПОЗИЦИЙ НАНОКРИСТАЛЛАМИ.....	26
С. А. Кузнецов ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГАФНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ	28
С. М. Маслобоева, М. Н. Палатников ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОЙ И ЛЕГИРОВАННОЙ ШИХТЫ НИОБАТА ЛИТИЯ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ОПТИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА.....	29
А. Н. Матвеева, Н. А. Пахомов ГАЛЛИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КАК АЛЬТЕРНАТИВА ХРОМОВЫМ В ПРОЦЕССАХ ДЕГИДРИРОВАНИЯ НИЗШИХ ПАРАФИНОВ.....	31
А. А. Мелидина, О. Э. Бабкин, М. В. Сиротинина УФ-ОТВЕРЖДАЕМЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ОПТОВОЛОКОННЫХ КАБЕЛЕЙ.....	32
Ю. Н. Нагурянская КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ОКСИДНЫЕ ПЛЕНКИ.....	34
V. N. Pak, O. V. Golov SYNTHESIS OF SILVER NANOSTRUCTURES IN POROUS GLASS MATRIX.....	35
С. С. Перевозников, Л. С. Цыбульская, С. К. Позняк ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАЧЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОГО СПЛАВА НИКЕЛЬ-ФОСФОР.....	36
Е. В. Петренко, С. С. Мнацаканов КОМПОЗИЦИИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МЕДИЦИНЕ	37
Л. А. Бабкина, К. А. Пронина, М. В. Огурцова ВОЗМОЖНОСТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК УФ-ОТВЕРЖДЕНИЯ.....	39
О. Э. Бабкин, О. А. Летунович, И. В. Седова АЛКИЛИРОВАННЫЕ АЛКИДЫ В КОМПОЗИЦИЯХ УФ-ОТВЕРЖДЕНИЯ.....	41
А. И. Соловьева, О. Э. Бабкин, А. В. Жданова УФ-ОТВЕРЖДАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ КОПИРОВАНИЯ ДИФРАКЦИОННЫХ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ С ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ.....	43
И. А. Сусоров, Н. В. Данилова, Т. А. Романова, Я. А. Годзиковская ПОЛИМОЧЕВИННАЯ ГРУНТ-ЭМАЛЬ ДЛЯ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ МОСТОВЫХ КОНСТРУКЦИЙ.....	44
И. А. Сусоров, Ю. Л. Бузинер, Г. С. Рояк, В. С. Добкин ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАПЫЛЯЕМОГО ПОЛИМОЧЕВИННОГО ПОКРЫТИЯ «ПЕТРОМАСТ 21» ДЛЯ ГИДРОИЗОЛЯЦИИ И АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ ТРАНСПОРТНЫХ КОНСТРУКЦИЙ И СООРУЖЕНИЙ.....	45
М. М. Сычев УПРАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	47

И. В. Терехова, Л. А. Бабкина, А. В. Арабей ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК LED-ОТВЕРЖДЕНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ОЛИГОМЕРОВ И АКТИВНЫХ РАЗБАВИТЕЛЕЙ.....	48
Л. С. Цыбульская, Т. В. Гаевская, С. С. Перевозников ФОРМИРОВАНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-МЕТАЛЛОИД.....	50
Д. А. Чулкова, О. Э. Бабкин РЕГУЛИРОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОЗДУШНЫХ ФИЛЬТРОВ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОЛИМЕРНЫМИ ПРОПИТКАМИ.....	51
О. Э. Бабкин, А. В. Соковишин, М. И. Чумаков, Е. В. Махова, В. В. Нечистяк ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ ЛАКИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ ДЛЯ ВЛАГОЗАЩИТЫ РАДИОЭЛЕКТРОННОЙ АППАРАТУРЫ.....	53
А. Б. Шеин, В. И. Кичигин, А. Ш. Шамсутдинов РЕАКЦИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА СИЛИЦИДАХ МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА	55
О. Э. Бабкин, В. В. Ильина, Л. А. Бабкина ЗАЩИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КОНСЕРВАЦИИ РЕСТАВРИРУЕМЫХ ОБЪЕКТОВ	56

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

**НАУКОЕМКИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

**II МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
КОНФЕРЕНЦИЯ С УЧАСТИЕМ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ**

14–16 октября 2015 г.

Тезисы докладов

Редактор *Т. В. Янова*
Компьютерная верстка *И. В. Третьяковой*

Подписано в печать 07.10.2015. Формат 60×84¹/₈. Бумага офсетная.
Усл. печ. л. 7,2. Уч. изд. л. 4,2. Тираж 150 экз. Заказ 111.

СПбГИКиТ. 191119, Санкт-Петербург, ул. Правды, 13.
ИзПК СПбГИКиТ. 192102, Санкт-Петербург, ул. Бухарестская, 22.