горов А.Б., Карножицкий П.В., Наглюк И.С. Изменение диэлектрической проницаемости дизельных моторных масел в эксплуатации // Автомобильный транспорт. – 2007. – № 20. – С. 84 – 87. **3.** *Духин С.С., Шилов В.Н.* Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и поли электролитах. – К.: Наукова думка, 1972. – 203 с. **4.** *Стишков Ю.К., Остапенко А.А.* Электрогидродинамические течения в жидких диэлектриках. – Л.: Изд. Ленинградского университета, 1989. – 176.с. **5.** *Богородицкий Н.П., Пасынков В.В., Тареев Б.М.* Электротехнические материалы. – Л.: Энергия, 1977. – 352 с. **6.** *Венцель С.В.* Смазка и долговечность двигателей внутреннего сгорания. – М.: Техника, 1977. – 208 с. **7.** *Венцель Е.С., Жилкин С.Г., Данько Н.И.* Улучшение качества и повышение сроков службы нефтяных масел. – Харьков: УкрГАЖТ, 2003. – 168с . **8.** *Морозов Г.А., Арцимонов О.М.* Очистка масел в дизелях. – Л.: Машиностроение, 1971. – 192 с.

Поступила в редколлегию 23.10.07

УДК 666.972

М.М. ГИВЛЮД, докт.техн. наук, Львівський державний університет безпеки життєдіяльності
І.В. ЄМЧЕНКО, канд..техн. наук, Львівська комерційна академія

ЗАХИСНІ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ НАПОВНЕНИХ ПОЛІАЛЮМОСИЛОКСАНІВ

Досліджено умови одержання вихідних композицій та зміну фазового складу захисних покрить при нагріванні. Встановлено оптимальні склади, умови формування та властивості в інтервалі температур 297…1773 К.

Conditions of receiving outgoing compositions and change of phase composition of protective coating during heating have been studied. Optimal compositions, formation conditions and features in temperature intervals 297…1773 K have been determined.

Постановка проблеми. Конструкційні матеріали та вироби широко застосовуються у машинобудуванні, будівництві і силікатній промисловості. Під дією високих температур вони втрачають свої експлуатаційні властивості за рахунок окиснення і втрати механічних характеристик. Використання захисних покрить на основі силікатних матеріалів дозволяє значно розширити температурний інтервал їх використання. Шляхом раціонального вибору складу вихідних композицій для високотемпературних покрить та регулювання фазового складу і структури створюється можливість їх ефективного

використання для захисту конструкційних матеріалів, які працюють в умовах теплових навантажень.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Покриття на основі силікатних матеріалів доцільно використовувати для захисту конструкційних матеріалів різної хімічної природи від високотемпературної корозії. Для їх формування доцільно використовувати композиції на основі наповнених силіційорганічних зв'язок оксидними і силікатними наповнювачами [1, 2]. Перспектива використання таких покрить показала, що матрично-керамічні композиційні покриття не піддаються окисненню, відрізняються високою жаростійкістю і можуть використовуватися в широкому інтервалі температур [3, 4]. Недоліком відомих складів захисних покрить є значна пористість та низька адгезій на міцність в температурному інтервалі термоокисної деструкції зв'язки.

Мета роботи полягала у розробці складів композицій для одержання захисних покрить з регульованим фазовим складом і покращеними властивостями.

Результати досліджень. Вихідні склади композицій для покрить обирали виходячи з умови одержання максимального вмісту алюмінію і цирконію силікатів та мінімального – залишкового силіцію діоксиду. В якості зв'язки використовували поліалюмосилоксановий лак КО-978. Склади вихідних композицій наведено у таблиці.

Таблиця

Склади вихідних композицій із вмістом компонентів

№ з/п	Вид і вміст зв'язки, мас. %	Наповнювач, мас.%		
		Al_2O_3	ZrO_2	каолін
1	КО-978, 30	70	-	-
2	КО-978, 20	40	40	-
3	КО-978, 30	35	35	-
4	КО-978, 40	30	30	-
5	КО-978, 30	20	20	30

ІЧ-спектр технічного глинозему (крива 2, рис. 1) має широку розмиту смугу з розщепленням при 450 і 400 $см^{-1}$. Для ІЧ-спектрів поліалюмосилоксану (крива 1, рис. 1) характерна широка розмита смуга в інтервалі частот 1040…1140 $см^{-1}$, яка належить до Si–O–Si і Al–O–Si – зв'язків, а також чітко визначені інтенсивні смуги поглинання Si–C_6H_5 – зв'язків при 500, 695, 730,

1130, 1415, 1685, 1730, 2960 $см^{-1}$. Смуги поглинання 1480, 1515, 1279 $см^{-1}$ належать до $Si\text{-}CH_3$ – зв’язків.

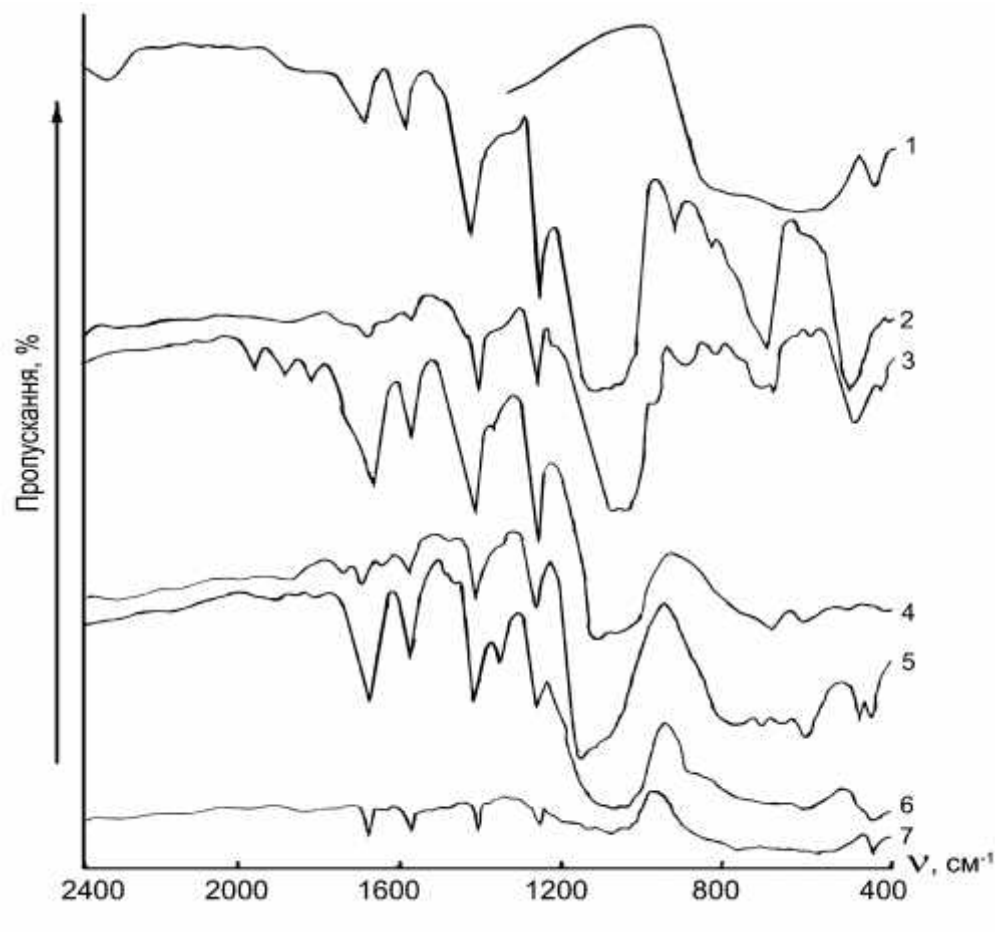

Рис. 1. ІЧ-спектри поглинання композиції алюмінію оксид (1) – поліалюмосилоксан (2) в процесі механохімічного оброблення:
3 – механічна суміш; 4 – 50 годин; 5 – 100 годин; 6 – 150 годин;
7 – відмитий у гарячому толуолі.

ІЧ-спектри механічної суміші до помелу (крива 3, рис. 1) характеризуються тільки смугами поглинання поліалюмосилоксану з невеликим накладанням на них смуг поглинання технічного глинозему. Широка розмита смуга технічного глинозему на спектрі не проявляється.

Після 50-годинного помелу на ІЧ-спектрах поліалюмосилоксану накладається широка розмита смуга технічного глинозему в інтервалі 400…1000 $см^{-1}$, а розщеплення при 770, 700, 570, 500 $см^{-1}$. Основна смуга зв’язку Si–O–Si в інтервалі 1040…1140 $см^{-1}$ зменшує своє поглинання і має більш дифузійний характер.

Процес подальшого диспергування протягом 100 годин приводить до збільшення дифузності основної смуги Si–O–Si – зв'язку в області 1040…1140 і 1000…1180 $см^{-1}$. Смуги поглинання зв'язків $Si–C_6H_5$ і $Si–CH_3$ частково зменшуються.

Помел протягом 150 годин приводить до зменшення інтенсивності смуг спектру в цілому. Основна смуга технічного глинозему із збільшенням часу диспергування суттєво змінює свій характер. Так, якщо смуга при 590 $см^{-1}$ не змінює свого положення, то смуга при 320 $см^{-1}$ зміщується до 790 $см^{-1}$.

В процесі диспергування технічного глинозему у середовищі поліалюмосилоксану спостерігається суттєва зміна ІЧ-спектрів. Необхідно особливо відмітити зменшення поглинання спектрів в цілому із збільшенням тривалості помелу.

Отже, одержані результати дають всі підстави стверджувати, що процес диспергування глинозему у розчині поліалюмосилоксану супроводжується не тільки руйнуванням його кристалічної гратки, але й прививанням полімеру.

Наявність привитого до технічного глинозему поліалюмосилоксану після диспергування протягом 150 годин підтверджує ІЧ-спектр композиції після попереднього відмивання у гарячому толуолі (крива 7, рис. 1).

Збільшення часу диспергування композиції поліалюмосилоксан – Al_2O_3 супроводжується також ростом кількості частинок розміром менше від 10 мкм. Найбільш інтенсивно цей процес проходить при вмісті зв'язки 25 мас. % і часі диспергування 150 годин. Перебіг процесу диспергації оксиду алюмінію підтверджується зменшенням інтенсивності характерних максимумів на дифрактограмах. Поряд із руйнуванням кристалічної гратки алюмінію оксиду відбувається адсорбція поліалюмосилоксану на його поверхні. Підтвердженням цьому служить поява в ІЧ-спектрах композицій після відмивання у гарячому толуолі смуги поглинання в області 1020…1100 $см^{-1}$ (Si–O–Si); 740, 1145 ($Si–C_6H_5$); 810, 1260, 1440, 2870 ($Si–CH_3$), а також дані термічного аналізу. Кількість привитого поліалюмосилоксану знаходиться в межах 4,6…5,9 мас. %.

Процеси взаємодії між компонентами композиції поліалюмосилоксан - Al_2O_3 при нагріванні вивчали за допомогою комплексу методів фізико-хімічного аналізу.

На кривих ДТА (рис. 2) зафіксовано чотири екзоефекти з максимумами при температурах 827, 913, 1015 і 1393 К.

Початок першого екзоефекту і відповідна втрата маси на кривій ТГ нале-

жить до процесу термоокисної деструкції поліалюмосилоксану і обумовлена відривом метильних радикалів. На процес деструкції метильних радикалів накладається екзоефект деструкції фенільних радикалів з максимумами при 913 і 1051 К.

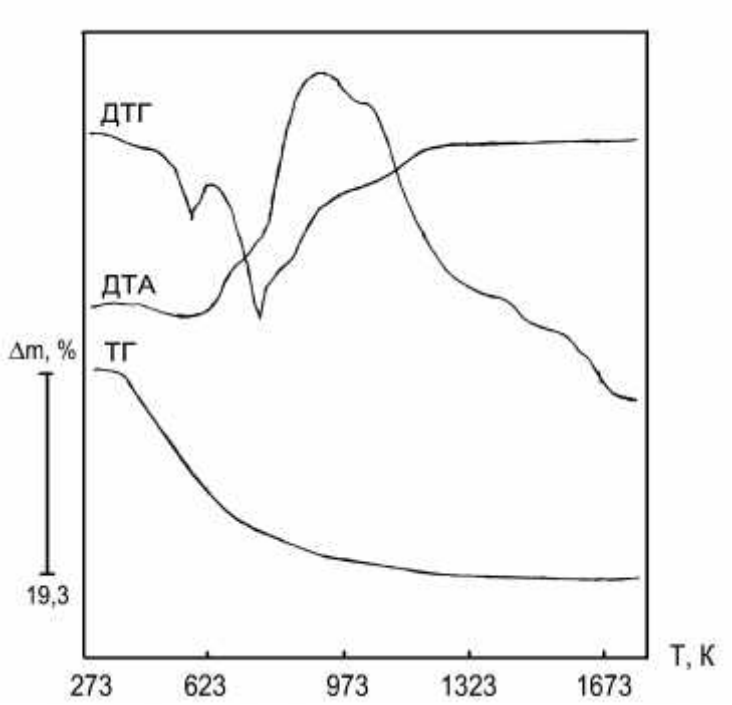

Рис. 2. Комплексний термічний аналіз наповненого Al_2O_3 поліалюмосилоксану

Повна деструкція поліалюмосилоксану завершується при нагріванні до 1083 К. Початок екзоефекту при температурі 1285 К можна віднести до структурних перетворень силіцію діоксиду і початку кристалізації мулітової фази, яка утворюється із продуктів деструкції поліалюмосилоксану. Перегин на кривій ДТА при 1365 К вказує на перебіг процесів взаємодії між силіцієм діоксидом і алюмінію оксидом наповнювача з утворенням муліту.

Дані ДТА підтверджуються результатами РФ – аналізу та ІЧ – спектроскопії.

Дифрактограма (рис. 3 а) вихідного наповненого Al_2O_3 поліалюмосилоксану подана тільки рефлексами α- Al_2O_3 (d/n = 0,347; 0,254; 0,238; 0,208; 0,160 нм. Нагрівання до 1073 К приводить до збільшення інтенсивності рефлексів наповнювача і появи рефлексу з d/n = 0,303 нм, який відповідає β-кристобаліту. При нагріванні композиції до 1373 К на дифрактограмі додатково з’являються рефлекси з d/n =0,537; 0,336; 0,280; 0,272 нм, які відповідають муліту, який утворюється із продуктів термоокисної деструкції поліалю-

мосилоксану. Подальше нагрівання до 1573 К приводить до значного росту інтенсивності рефлексів муліту за рахунок взаємодії наповнювача з силіцієм діоксидом. Дані, одержані за допомогою методів ДТА і РФА підтверджуються ІЧ-спектроскопією (рис. 3 б).

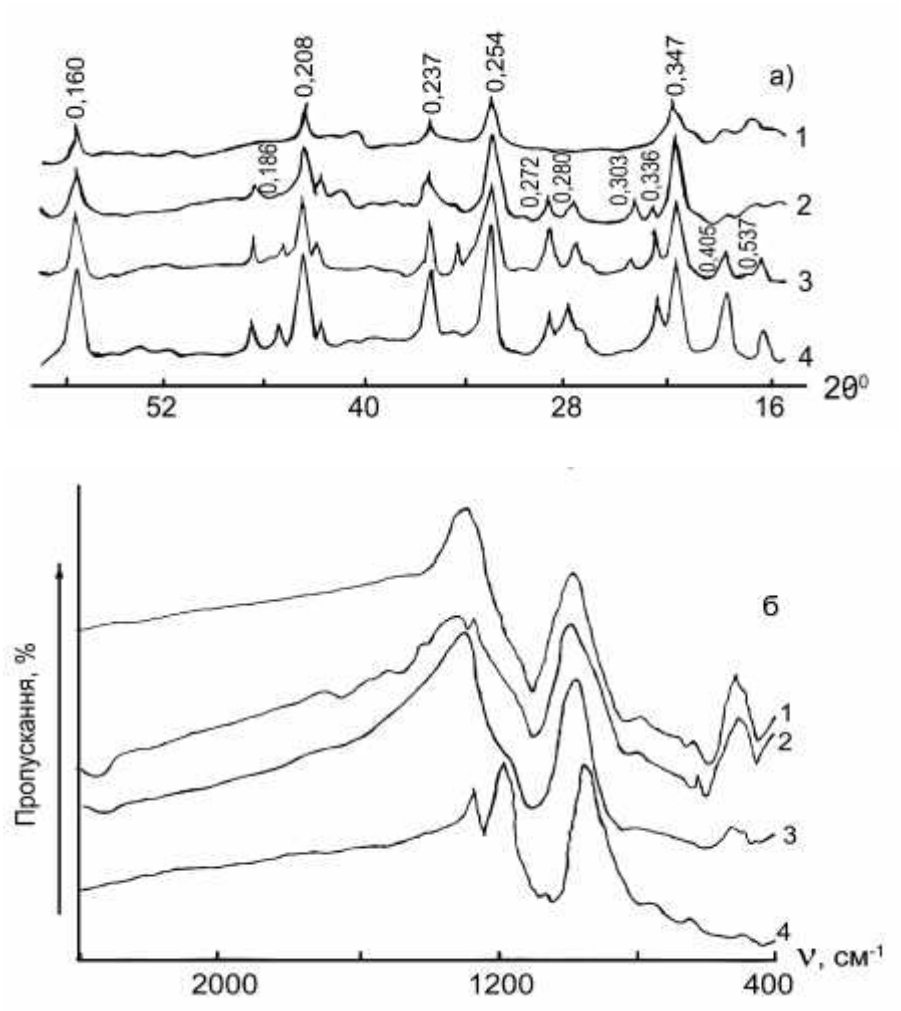

Рис. 3. Дифрактограми (а) і ІЧ-спектри (б) наповненого Al_2O_3 поліалюмосилоксану при нагріванні:
1 – вихідний; 2 – 1073 К; 3 – 1373 К; 4 – 1573 К.

Фазовий склад композиції в процесі нагрівання до початку взаємодії між компонентами є стабільним. Початок взаємодії при нагріванні до температури 1285 К з утворенням муліту і кристобаліту із продукту термоокисної деструкції поліалюмосилоксану вносить зміни на хід кривих (рис. 4). Інтенсивне утворення муліту у покритті проходить при нагріванні до температури вище від 1485 К, про що свідчить різке піднімання кривої 1. Необхідно відзначити, що процес кристалізації проходить при нагріванні до температури 1573 К, а далі іде зменшення і при температурі 1773 К він практично відсут-

ній. У складі покриття при температурі нагрівання вище від 1373 К з'являється скловидна фаза, в якій можливо і розчиняється кристобаліт.

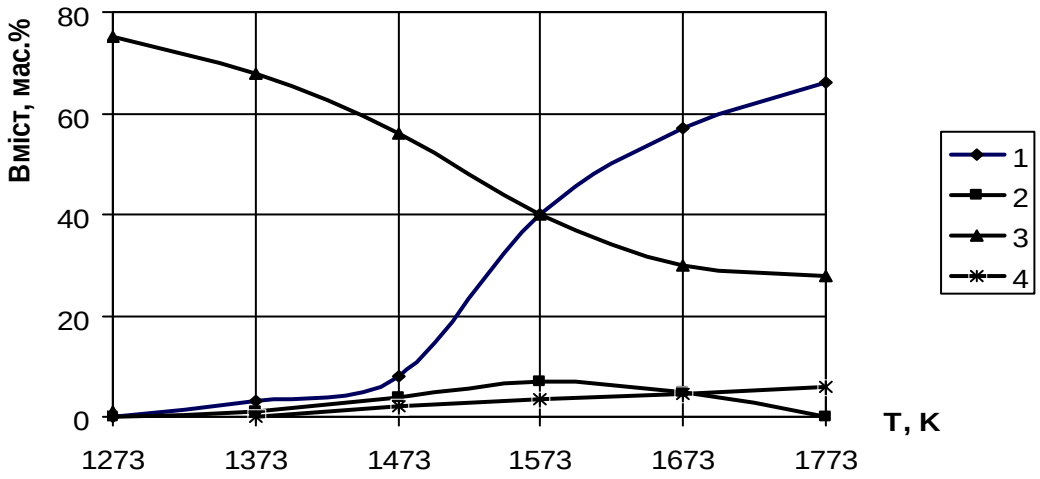

Рис. 4. Зміна фазового складу покриття на основі наповненого Al_2O_3 поліалюмосилоксану в процесі нагрівання:
1 – муліт; 2 – кристобаліт; 3 – Al_2O_3; 4 – скловидна фаза.

Фазовий склад покриття при нагріванні до температури 1773 К представлений (мас.%): муліт – 66; кристобаліт – 0; Al_2O_3 – 28; скловидна фаза – 6.

На кривій ДТА (рис. 5) композиції поліалюмосилоксан – Al_2O_3 – ZrO_2 зафіксовано 5 екзоефектів з максимумами при 827, 913, 1051, 1393 і 1523 К.

Початок першого екзотермічного ефекту і відповідну втрату маси відносять до деструкції поліалюмосилоксану, що обумовлено відривом метильних радикалів. На процес деструкції метильних радикалів накладається екзоефект деструкції фенільних радикалів з максимумами при 913 К і 1051 К. Деструкція зв'язки завершується при температурі 1083 К. Початок екзоефекту при 1285 К можна віднести до структурних перетворень в утвореному кремнеземі і початку кристалізації мулітової фази, яка очевидно утворюється із високоактивних продуктів термоокисної деструкції поліалюмосилоксану. Екзоефект з максимумом при 1393 К можна віднести до кристалізації муліту із алюмінію оксиду і утвореного кремнезему, а при 1573 К – циркону.

Дифрактограма наповненого Al_2O_3 і ZrO_2 поліалюмосилоксану у вихідному стані подана α-Al_2O_3 (d/n = 0,347; 0,254; 0,237; 0,208; 0,160 нм) та ZrO_2 (d/n = 0,369; 0,316; 0,283; 0,264; 0,254; 0,184 нм) (рис. 6).

Нагрівання до 1073 К (крива 2 рис. 6а) приводить до підвищення інтен-

сивності рефлексів α-Al_2O_3 і появи рефлексів з d/n = 0,303; 0,280; 0,272; 0,248; 0,243; 0,211; 0,200; 0,186 нм, які відповідають χ-, υ- і γ-високотемпературному Al_2O_3, що утворилися із продукту деструкції поліалюмосилоксану.

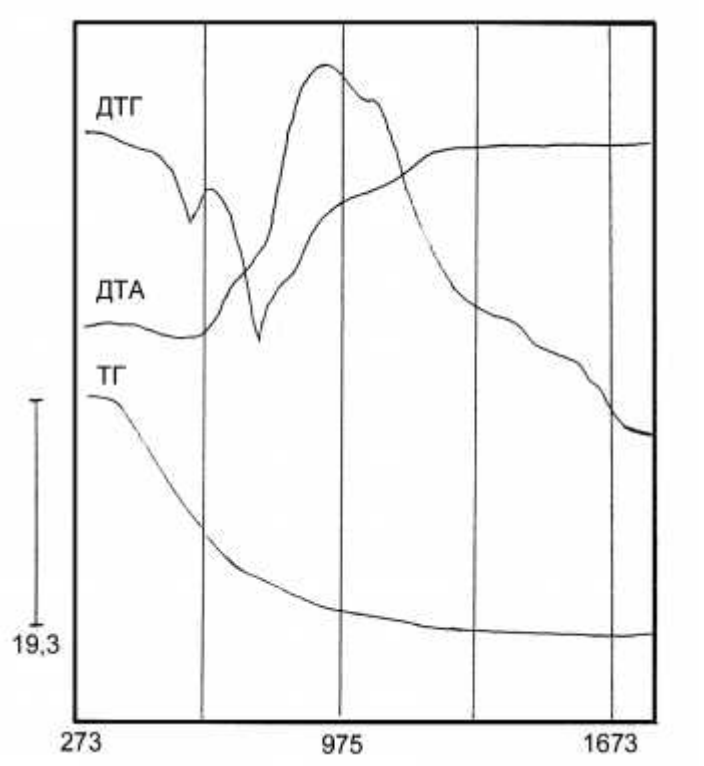

Рис. 5. Комплексний термічний аналіз наповненого Al_2O_3 і ZrO_2 поліалюмосилоксану

Підвищення температури до 1373 К веде до появи дифракційних максимумів з d/n = 0,537; 0,336 і 0,211 нм, які відповідають рефлексам муліту. Нагрівання до 1573 К супроводжується зменшенням інтенсивності рефлексів χ- і υ-Al_2O_3 і утворенням в системі β-кристобаліту (d/n = 0,405 нм). При нагріванні до температури 1773 К в системі проходить повна взаємодія кремнезему, Al_2O_3 і ZrO_2 з утворенням муліту і циркону. Рефлекси β-кристобаліту зникають повністю (крива 4 рис. 6 а).

Дані ДТА і РФА підтверджуються ІЧ-спектроскопічним аналізом (рис. 6 б).Внаслідок проведених досліджень встановлено, що при нагріванні наповненого Al_2O_3 і ZrO_2 поліалюмосилоксану в інтервалі температур 573….1083 К проходить деструкція зв’язки з утворенням високодисперсного аморфного кремнезему і χ-, υ- і γ-високотемпературного Al_2O_3. Зниження температури завершення деструкції зв’язки на 190 град можна пояснити каталітичною дією наповнювача на поліалюмосилоксан. Нагрівання покрить за

температури вище від 1285 К супроводжується утворенням муліту і β-кристобаліту. Подальше нагрівання вище від 1573 К супроводжується кристалізацією циркону.

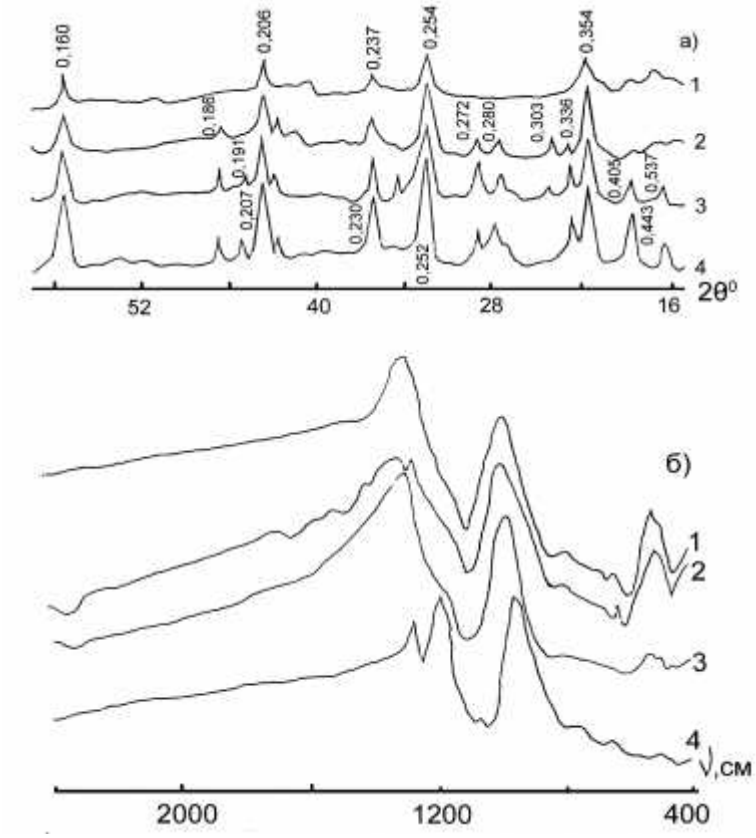

Рис. 6. Дифрактограми (а) і ІЧ-спектри (б) наповненого Al_2O_3 і ZrO_2 поліалюмосилоксану в процесі нагрівання:
1 – вихідний; 2 – 1073 К; 3 – 1373 К; 4 – 1773 К.

Зміна фазового складу наповненого Al_2O_3 і ZrO_2 поліалюмосилоксану в процесі нагрівання (рис. 7) доводить, що спочатку проходить процес муліто-утворення із продуктів термоокисної деструкції зв'язки вище від 1273 К і продовжується далі внаслідок взаємодії алюмінію оксиду і цирконію діоксиду з силіційкисневою матрицею. Фазовий склад покриття після нагрівання до температури 1773 К є таким, мас. %: муліт – 29, циркон – 34, Al_2O_3 – 8, ZrO_2 – 11, β- кристобаліту (β-SiO_2) – 7, склофаза – 5.

В композиціях поліалюмосилоксан – Al_2O_3 – ZrO_2 – каолін глуховецький при нагріванні проходять аналогічні процеси з додатковим накладанням термічних ефектів глинистої складової. На кривій ДТА (рис. 8) додатково (порівняно із рис. 5) накладається ендоефект в інтервалі температур 823 – 1073 К дегідратації каоліну, який приводить до послаблення зв'язку між іонами у

його кристалічній гратці. При подальшому нагріванні утвореного метакаолініту ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) з'являється гострий екзотермічний пік при 1253 К і в системі з'являються нові кристалічні фази, термодинамічно більш стійкі за рахунок відновлення s-, p- зв'язків кристалічної гратки, а саме – муліт і циркон.

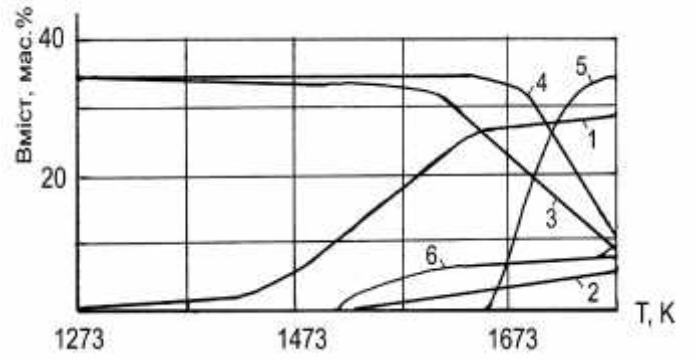

Рис. 7. Зміна фазового складу покриття на основі наповненого Al_2O_3 і ZrO_2 поліалюмосилоксану при нагріванні:
1 – муліт; 2 – склофаза; 3 – Al_2O_3; 4 – ZrO_2; 5 – циркон; 6 – β-кристобаліт.

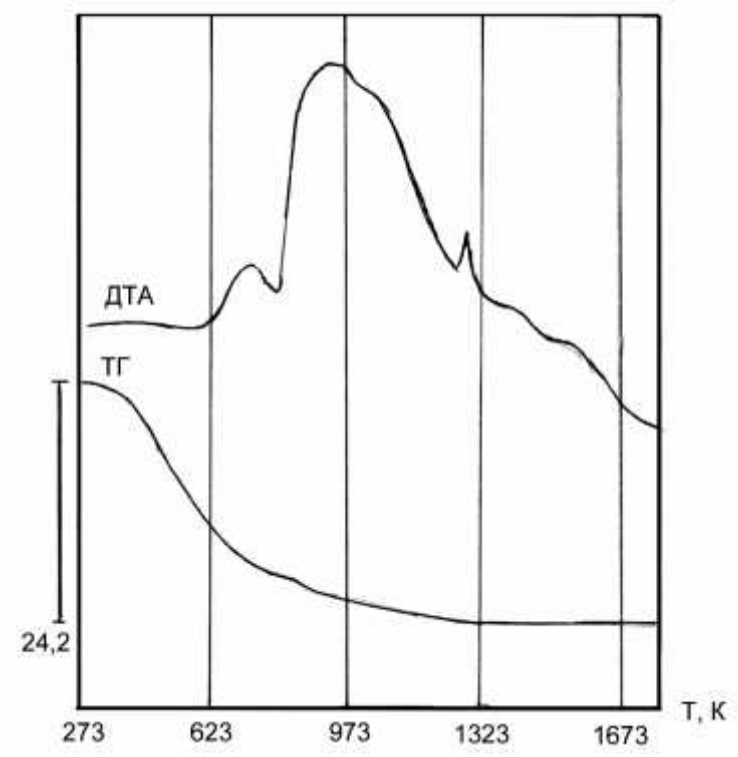

Рис. 8. Термограма і крива втрати маси наповненого Al_2O_3 і ZrO_2 і каоліном поліалюмосилоксану

Висновки. Проведеними дослідженнями встановлена можливість одержання седиментаційностійких вихідних композицій для захисних покрить в

процесі механохімічного диспергування оксидного і силікатного наповнювача в середовищі поліалюмосилоксану.

Вивчено фазовий склад матеріалу при нагріванні до температури 1773 К, на основі чого підтверджена можливість їх використання в якості високотемпературних захисних покрить для конструкційних матеріалів.

Список літератури: 1. *М.М. Гивлюд, І.В.Ємченко.* Вплив компонентів на фазовий склад і структуру покрить для високотемпературного захисту металів // Вісник НУ «Львівська політехніка». Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2005. – № 536. – С. 244 – 247. **2 .** *М.М. Гивлюд, І.В.Ємченко.* Процеси диспергації оксидного наповнювача в середовищі силіцій- органічних сполук // Вістник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2005. – № 52. – С. 180 – 184. **3.** *І.В.Ємченко, М.М. Гивлюд.* Технологічні особливості отримання вихідних композицій для захисних покриттів // Вісник Хмельницького національного університету. – 2005. – Т. 1, № 5. – Ч. 1. – С. 90 – 92. **4.** *М.М. Гивлюд, І.В.Ємченко, Н.І. Топилко.* Шляхи регулювання фазового складу та структури цирконвмісної кераміки // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка: Науково-технічний збірник, 2006. – Вип. 22. – С. 21 – 24.

Надійшла до редколегії 23.10.07

УДК 661.938

В.В. КАЗАКОВ, канд. техн. наук, ЗАТ “Сєвєродонецьке об’єднання Азот”,
П.В. КУЗНЄЦОВ, канд. техн. наук, НТУ “ХПІ”

ОСОБЛИВОСТІ ЗАРОДЖЕННЯ І ФОРМУВАННЯ НАУКОВОЇ ШКОЛИ В ГАЛУЗІ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

Показано закономірності зародження наукових шкіл в галузі хімічної науки в Росії на протязі XIX ст. Наведено основні умови і особливості формування творчих колективів навкруги видатних учених. З’ясовано початковий період функціонування наукової школи в галузі хімічної технології. З’ясовано роль і значення керівника-лідера для формування школи.

Laws of origin of scientific schools in the field of a chemical science in Russia during the nineteenth century are shown. The basic conditions and features of formation of creative collectives are resulted. The initial stage of functioning of scientific school in the field of chemical technology is found out. The role and value of the head (leader) for formation of school is found out

Вступ. На сучасному етапі розвитку, наука має все більш колективний характер, особливо в технічних галузях, але й при цьому залишається важли-