

Результаты исследований покрытий на основе полученных НПС представлены в таблице 2.

Использование оксида пропилена и фенолглицидилового эфира для создания катализатора позволяет получать глянцевые ровные покрытия с адгезией 1 балл, эластичностью < 1 мм, прочностью на удар 5 – 10 см. Повышение температуры синтеза свыше 60 °С при использовании оксида стирола приводит к ухудшению внешнего вида пленок с сохранением хороших механических показателей. Использование каталитических систем на основе производных фенолглицидилового эфира, оксида стирола и диэтилалюминийхлорида приводит к получению матовых пленок, но при этом увеличиваются ударопрочностные характеристики покрытий до 10 – 20 см.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследован процесс олигомеризации дициклопентадиенсодержащей фракции ЖПП, дистилляция которой увеличивает её реакционную способность за счет деполимеризации ДЦПД и образования активного ЦПД. По результатам работы предложен вариант решения проблемы контроля над каталитическим процессом олигомериза-

ции фракции ЖПП с высоким содержанием ЦПД.

Использование моноалкокситрихлоридов титана, полученных взаимодействием $TiCl_4$ и различных эпоксидных соединений, в качестве катализатора позволяет проводить олигомеризацию непредельных компонентов ДЦПДФ в мягких условиях. Добавление диэтилалюминийхлорида к алкоксисоединению не только значительно увеличивает выход НПС, но и улучшает эксплуатационные свойства продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.Б., Мухина Т.Н., Аврех Г.Л. Переработка жидких продуктов пиролиза. - М.: Химия, 1985. – 216 с.
2. Мананкова А.А., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Огородников В.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2008. Т. 51, №2. – С. 81-84.
3. Фитерер Е.П., Бондалетов В.Г., Новиков С.С., Приходько С.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2004. Т. 47, №10. – С. 101-104.
4. Лившиц М.А. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. – М.: Высшая школа, 1987 – 269 с.
5. Одабашьян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического синтеза. – М.: Химия, 1982 – 240 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ И ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК С ТЕРМОХРОМНЫМИ СВОЙСТВАМИ

К.В. Мезенцев, Б.Г. Трясунов, В.В. Ченская

Методы термохимического анализа и неразрушающего контроля с помощью термохимических индикаторов обратимого и необратимого действия дают качественную и количественную оценку состояния материалов и изделий. Для определения теплофизических характеристик материалов применены стационарные и нестационарные методы, основанные на теории теплопроводности, и физико-химические методы исследования. Разнообразие практических требований к изучению теплофизических свойств поверхностей материалов требует постоянного совершенствования технологии производства термолакос и термолакосов и создания новых композиций с учётом специфики эксплуатации промышленных объектов.

ВВЕДЕНИЕ

Пигменты являются одним из главных сырьевых компонентов практически любого лакокрасочного материала. От их качества и

методов получения зависят многие свойства материалов и покрытий. Подбор пигментов для определенной рецептуры лакокрасочного материала, структурирующих, связующих и отверждающих компонентов, требует знания

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ И ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК С ТЕРМОХРОМНЫМИ СВОЙСТВАМИ

их структуры, свойств, поведения при диспергировании.

Термохимические индикаторные покрытия используют для визуального контроля теплового режима труднодоступных поверхностей сложной формы. Важной характеристикой датчика температуры является его тепловая инерционность — способность менять свою температуру под действием окружающей температуры не мгновенно, а за некоторый конечный промежуток времени. За счет собственной теплоемкости термоиндикатора при измерениях в нестационарном режиме возникает динамическая погрешность. Величина этой погрешности зависит от теплофизических свойств материала датчика.

Установка датчика температуры влечет за собой изменение температурного поля вследствие нарушения однородности исследуемого тела и перераспределения тепла. В связи с этим датчик фиксирует не температуру, которая имела бы место до его установки, а некоторую другую. Разность этих температур составляет ошибку измерения. Для того, чтобы оценить эту ошибку, необходимо знать коэффициенты тепло- и теплопроводности термодатчика.

Так как термоиндикаторами иногда покрывается вся исследуемая поверхность, то для выполнения тепловых расчетов требуется знание термической устойчивости слоя и его теплопроводности. Таким образом, для грамотного использования термоиндикаторов необходимо знать их теплофизические характеристики. Потребность в эффективном использовании термоиндикаторов для измерений в нестационарных тепловых режимах также привела к необходимости исследования спектральных свойств термоиндикаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование теплофизических свойств твёрдофазных систем в форме пигментных порошков, пигментированных полимерных матриц и тонкоплёночных лаковых покрытий выполняли с использованием синтезированных для этой цели пигментов на основе координационных соединений металлов.

Синтез комплексов с различными азот-, кислород- и серосодержащими органическими лигандами, проводили из водных или водно-органических систем. Получены комплексные соединения катионного и анионного типа, с одной или двумя координационными сферами, представляющие собой мелкокристаллические окрашенные порошкообразные материалы, устойчивые при хранении.

Неорганические пигменты и полученные на их основе материалы с различным составом, степенью пигментации и температурным диапазоном изменения окраски исследовали физико-химическими методами.

ЭСП. Электронные спектры поглощения 10^{-3} М растворов пигментов в воде и этаноле регистрировали на однолучевом спектрофотометре СФ-2000 в области 190-1100 нм ($\sim 50000-9000$ см $^{-1}$) в кварцевых кюветках с толщиной слоя 10 мм. Измерения проводили при 25 и 60 °С. В процессе автоматического сканирования фиксировали экстремумы, соответствующие максимумам поглощения, и оптическую плотность D при длине волны λ (нм).

ЭСП твёрдых образцов снимали на спектрофотометре Specord UV VIS в области 54000-13000 см $^{-1}$. Образцы готовили прессованием таблеток с КВг ("хч") или в виде тонких плёнок в силиконовом лаке. Измерения проводили при 25 и 85 °С с внешним термостатированием.

ИК спектры соединений и материалов регистрировали на спектрофотометрах Specord 75 IR и Bruker с Фурье преобразованием FTIR "Tensor27" и приставкой диффузного отражения "Easysdiff" фирмы PIKE в области 4000-400 см $^{-1}$. Образцы готовили в виде прессованных таблеток с КВг ("хч") или тонких плёнок в лаке.

ДТА. Термический анализ исследуемых соединений в атмосфере воздуха выполняли на дериватографе Q-1500Д в условиях неизотермического нагрева с использованием γ -Al $_2$ O $_3$ ("ч") в качестве эталона. Условия записи дериватограмм: навеска вещества – 0,1-0,2 г, диапазон температур – 20-800 °С, скорость нагрева печи – 2,5, и 10 град/мин. Состав продуктов разложения определяли по убыли массы образцов, сопоставляя с результатами промежуточного ИК анализа.

В ходе исследований оценивалось влияние основных модифицирующих (структурирующих, связующих, пластифицирующих, отверждающих) компонентов термоиндикаторных составов самостоятельно и в различных сочетаниях, а также различных технологических приёмов получения термохромных композиций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термоокраски наносят на поверхность материала тонкими пленками. Возможность образования лакокрасочного покрытия определяется силами когезии между молекулами

и силами адгезии между пленкой, связующим и поверхностью нанесения, которые действуют взаимно противоположно.

При диспергировании пигментов в полимере его макромолекулы остаются без изменений до определенного момента растворения, при котором неупорядоченные части цепей получают возможность свободного вращения. Вследствие этого образуются свободные пространства, заполняемые растворителем. Дальнейшее добавление растворителя приводит к раздвижению полимерной цепи, «оттаиванию» новых сегментов, что продолжается до приобретения отдельными полимерными цепями способности к взаимному перемещению, в результате чего образуется вязкий раствор.

После нанесения раствора пленкообразующего на поверхность растворитель испаряется и оставшаяся пленка сцепляется с поверхностью подложки силами адгезии.

При нанесении лакокрасочного покрытия на неметаллическую пористую поверхность происходит процесс механического заклинивания. Раствор пленкообразующего проникает в поры и высыхает в них. В этом случае адгезия краски к поверхности обусловлена когезией пленкообразующего. На поверхности частиц пигмента имеет место процесс адсорбции. Поэтому когезия в пигментированной пленке зависит от того, насколько хорошо полимерная матрица может адсорбироваться на гранях кристаллов пигмента.

В состав термочувствительных покрытий входят, помимо пигментов, связующие, наполнители и растворитель.

Связующие термочувствительных покрытий должны быть химически инертными к термочувствительным пигментам, иначе в результате реакции пигмента со связующим выпадает осадок, что приводит к потере чувствительности покрытия. Кроме того, связующее не должно менять своего цвета даже при высоких температурах, оставаясь прозрачным и не искажая цвет термочувствительных пигментов. В качестве связующих большей частью используются лаки на основе синтетических смол.

Пигменты представляют собой находящиеся обычно в твердом состоянии мелкодисперсные вещества, которые добавляются к связующему с целью получения стойкого покрытия. Пигменты, помимо основного термочувствительного свойства, придают покрытию цвет, укрывистость, нужную текучесть при нанесении. Практически все искусственные неорганические пигменты имеют кристаллическое строение и обладают ярко вы-

раженной кристаллической решеткой. Органические пигменты имеют очень широкую гамму цветовых оттенков, яркие тона, высокую интенсивность (красящую способность).

Пигменты должны обеспечивать хорошую укрывистость – способность покрытия укрывать подложку. Этот показатель зависит от способности пигментированного покрытия рассеивать и поглощать, свет. Оба свойства влияют на прохождение света через толщу покрытия и обуславливают степень затемнения подложки в видимой области спектра. Степень рассеивания света является мерой непрозрачности пигмента, а степень поглощения обусловлена цветом пигмента. Укрывистость и интенсивность пигментов достигаются лишь при высокой степени дисперсности их частиц в пленке. Степень диспергирования зависит не только от типа пигмента, но и от его физических свойств в порошкообразном состоянии.

Стабильность пигментированных систем, т.е. способность пигментов находиться в диспергированном состоянии, определяет срок годности краски при хранении и возможность дальнейшего ее использования. Оседание пигментов обусловлено различием плотностей пигмента и связующего, но оно зависит от вязкости системы, размеров и массы частиц пигмента. Если пигменты хорошо диспергированы, то оседание пигмента происходит медленно.

Наполнители представляют собой диспергируемые неорганические соединения и вводятся в лакокрасочное покрытие для улучшения, адгезии, уменьшения склонности связующего к образованию сетки, растрескиванию и отслаиванию, уменьшения пузырения, предотвращения оседания пигмента в связующем, сохранения чистоты, яркости цвета, защиты цветного пигмента в различных активных средах, регулирования текучести краски, ее плотности и непроницаемости.

Растворители вводят в лакокрасочные материалы для того, чтобы нанести их одним из существующих методов на покрываемую поверхность и получить при этом однородную пленку требуемой толщины. Из нанесенного лакокрасочного материала растворители должны улетучиваться как можно полнее. Таким образом, растворители являются своего рода переносчиками пленкообразующего на поверхность.

Основными величинами, характеризующими теплофизические свойства материала, являются: коэффициент теплопроводности, определяющий способность веществ проводить тепло в условиях стационарного теплового режима; коэффициент температуропро-

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ И ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК С ТЕРМОХРОМНЫМИ СВОЙСТВАМИ

водности, характеризующий скорость изменения температуры в материале в нестационарных тепловых процессах; удельная теплоемкость, характеризующая способность вещества аккумулировать тепло.

Единственным источником определения значений величин теплофизических характеристик является эксперимент. Термохимические индикаторные покрытия имеют более высокие коэффициенты тепло- и теплопроводности и меньшую теплоемкость, чем обычные лакокрасочные и теплоизоляционные материалы. Это можно объяснить тем, что термоиндикаторы представляют собой сложные пигментированные полимеры с низкомолекулярными примесями. В полимерных веществах в основном преобладает ковалентная связь, и свободные электроны почти полностью отсутствуют. Движение атомов полимера представляется в виде валентных колебаний всей системы атомов. Тепло передается благодаря межатомным силам связи от более нагретого участка к менее нагретому, то есть коллективные колебания принимают вид волн смещения, распространяющихся по всему объему и создающих связанные колебания отдельных атомов. Низкомолекулярные примеси (ионы металлов) ослабляют внутренние связи в макромолекуле полимера, что сказывается на тепловом колебании ее цепей.

Пигменты термохимических индикаторов обладают большей теплопроводностью, чем полимеры (на порядок выше), и вносят существенный вклад в эффективную теплопроводность покрытия в целом.

Передача тепла соседними атомами осуществляется за счет обменного взаимодействия связанных электронов, т.е. валентная зона полностью заполнена, и теплопроводность является результатом колебаний цепей и сегментов самого полимера. Этим объясняется малый коэффициент теплопроводности чистых смол, лаков и т.п. При добавлении различных примесей и наполнителей в полимеры тепловые свойства последних сильно изменяются. В этих веществах имеет место тепловое движение как макромолекулы, так и низкомолекулярной составляющей – пигментов.

Таким образом, в пигментированном соединении передача тепла осуществляется не только путем фононного переноса, но и при помощи слабо связанных электронов низкомолекулярных примесей. Сравнительно высокие значения теплофизических коэффициентов термокрасок можно объяснить этим явлением. С повышением температуры внут-

римолекулярные связи сложных соединений еще более ослабляются, и теплопроводность их увеличивается.

Пропускательную и отражательную способности термочувствительных покрытий определяют спектрофотометрически.

Для определения коэффициентов пропускания пленку термопокрытия формировали в виде таблеток с КВг. Опробование ряда других материалов не дало удовлетворительных результатов, так как они либо пропускают излучение не во всем интервале, либо вступают в химическое взаимодействие с термопокрытиями.

Поскольку наибольший интерес для определения погрешностей при измерениях температуры представляют спектральные характеристики термопокрытий при температурах, близких к критическим, пленку термочувствительной краски в условиях эксперимента нагревали до температуры, равной критической.

Для определения коэффициентов отражения пленку наносили на непрозрачную пластинку, которую устанавливали в приставку диффузного отражения спектрофотометра. Вычисленные теплофизические и спектральные коэффициенты термочувствительных покрытий, позволяют выполнять теплотехнический расчет узлов, покрытых термоиндикаторами, и проводить расчет сложного теплообмена.

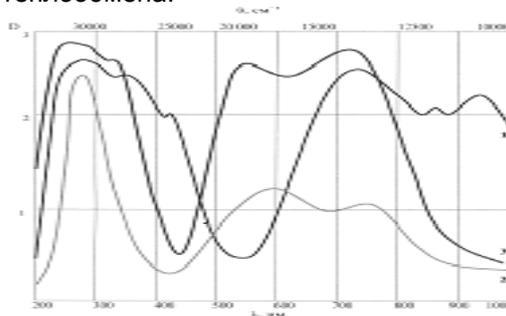


Рисунок 1. ЭСП силиконовых плёнок, пигментированных смешанными комплексами с хромофорами: 1 – $[\text{CuCl}_4]^{2-}$; 2 – $[\text{Cu}(\text{OR})_4]^{2-}$; 3 – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Изменение окраски пигментов было изучено с привлечением спектральных методов: электронной и ИК спектроскопии. Электронные спектры растворов веществ и тонкопленочных покрытий в алкидном и силиконовом лаке (рисунок 1) характеризуются широкими полосами поглощения, соответствующими электронным переходам.

Окраска и значения максимумов определяются составом плёнок. Используемые в работе связующие практически бесцветны в

тонком слое и не искажали цветовые характеристики пигментов.

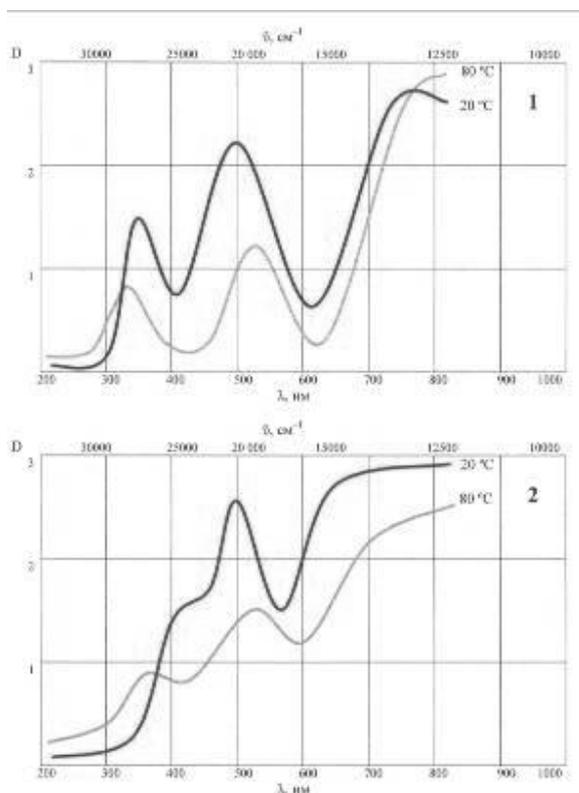


Рисунок 2. Изменение ЭСП полиэтиленовых плёнок, содержащих до 1 % пигментов при нагревании от 20 до 80 °С: 1 – $K_3[Cr(NCS)_6]$; 2 – $(C_5H_7N_2)_3[Cr(NCS)_6]$

С повышением температуры окраска растворов и плёнок изменяется. На рисунке 2 отражено изменение формы спектров тиоцианатных комплексов хрома $K_3[Cr(NCS)_6]$ и $(C_5H_7N_2)_3[Cr(NCS)_6]$ с изменением температуры. Фиолетовая при 20 °С окраска переходит в сине-фиолетовую, затем в сине-зеленую при 80 °С. Величина смещения максимума полосы поглощения составляет порядка 800 см^{-1} . При охлаждении исходный цвет восстанавливается и спектральные характеристики возвращаются к первоначальным значениям. Аналогичные изменения происходят со всеми материалами, содержащими хромофор $[Cr(NCS)_6]^{3-}$.

В ИК спектрах проявляются полосы валентных и деформационных колебаний функциональных групп лигандов. Для всех аммиачных комплексов характерно поглощение в области $3300\text{--}3450\text{ см}^{-1}$, обусловленное валентными колебаниями фрагментов NH. Различные виды деформационных колебаний (маятниковые, ножничные, веерные) молекул аммиака отображаются на спектрах в области $1600, 1300$ и 825 см^{-1} (рисунок 3).

208

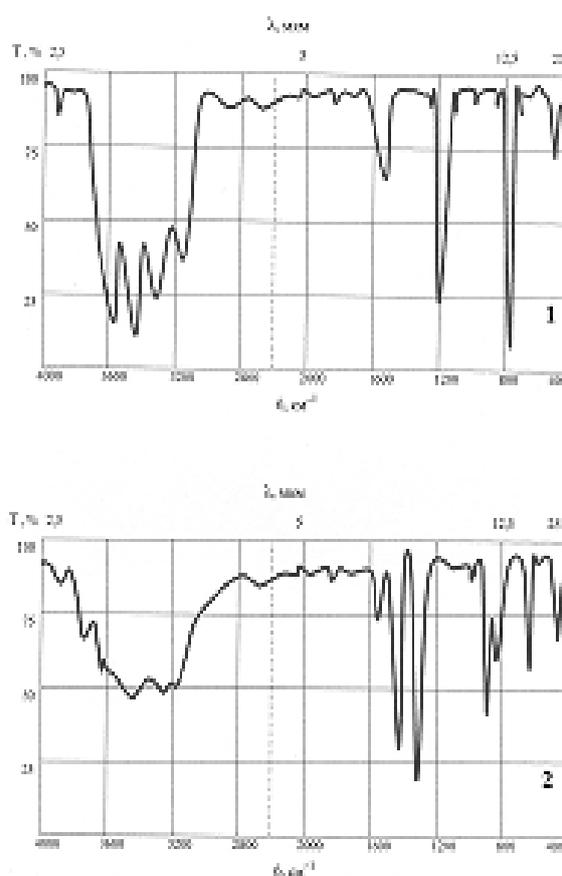


Рисунок 3. ИК спектры пропускания пигментов (таблетки с KBr): 1 – $NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$; 2 – $Na_3[Co(NO_2)_6] \cdot 0,5H_2O$

Широкая полоса в области валентных колебаний воды в области $3550\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ и мало интенсивная полоса деформационных колебаний при 1600 см^{-1} свидетельствуют о наличии воды. С повышением температуры происходит процесс дегидратации, характеристические полосы воды исчезают.

Термолиз комплексов, использованных в качестве пигментов, протекает ступенчато, о чём свидетельствует вид кривых ТГ. Одновременно с плавлением наблюдается разложение веществ. При этом теряется от 19 до 52 % от первоначальной массы комплексов. Наибольшая скорость разложения наблюдается в области $240\text{--}430\text{ °C}$ и объясняется разрушением координационной сферы. Взаимодействие продуктов распада с кислородом воздуха происходит с выделением тепла (выше 550 °C на кривых ДТА наблюдаются экзотермические эффекты). Термическая стабильность плёнок различна и зависит от состава композиции. Наибольшей устойчивостью в атмосфере воздуха в условиях эксплуатации обладают покрытия в силиконовом

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ И ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК С ТЕРМОХРОМНЫМИ СВОЙСТВАМИ

лаке, наносимые на предварительно подготовленную металлическую подложку. Циклически повторяющиеся процессы нагревания и охлаждения несколько снижают пропускающую способность покрытий из-за терморазложения и окисления компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Спектральные и термические свойства исследованных пигментов благоприятны для получения на их основе синтетических тонкопленочных лакокрасочных материалов и пигментированных полимерных композиций.

Поглощение в спектральном диапазоне 200-1000 нм в тонких пленках лакокрасочных материалов не отличается от спектральных характеристик индивидуальных пигментов и обусловлено неорганическими хромофорами. Увеличение концентрации пигментов в системах, прогрев пленок или добавление избыточного количества наполнителей приводят к изменению окраски пленок и смещению максимумов поглощения в спектрах.

В условиях изотермического нагрева изучены процессы термического разрушения

материалов в атмосфере воздуха. Процессы дегидратации и деаммонизации в аммиачных комплексах начинаются выше 140 °С и протекают ступенчато, тиоцианатные комплексы разрушаются выше 180 °С.

Экспериментально подобраны композиции лакокрасочных материалов и условия формирования пленок. Наибольшее влияние на качество термочувствительных материалов оказывают степень измельчения пигментов и модифицирующих добавок, последовательность смешения компонентов и степень гомогенизации растворов.

Получены полимерные композиционные материалы на основе полиэтилена, полиметилметакрилата и полистирола, содержащие термохромные пигменты в качестве наполнителей в количестве от 1 до 5 % масс. Определены некоторые теплофизические свойства. Эксплуатационные характеристики композитов существенно не отличаются от ненаполненных полимеров, теплостойкость литевых изделий увеличивается до 4 %, линейная усадка снижается до 12 %.

СОРБЦИОННО-ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МАРГАНЦА(II), КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Л.А. Бобкова, Т.В. Односторонцева, В.В. Козик

Изучена избирательность макросетчатого карбоксильного катионита КБ-2Э различной сшитости к ионам марганца(II), кобальта(II), никеля(II), меди(II). Для повышения селективности и чувствительности определения ионов в природной воде цветометрическим методом предложено их концентрирование на Na-форме катионита КБ-2Э-7 и проведение аналитических реакций на поверхности твердой фазы сорбента. Разработанная схема анализа позволяет контролировать содержание ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} на уровне ПДК и ниже.

ВВЕДЕНИЕ

Тенденция к уменьшению предельно допустимых концентраций (ПДК) загрязняющих веществ, в том числе и ионов тяжелых металлов, в объектах окружающей среды диктует необходимость совершенствования методов аналитического контроля и снижения пределов обнаружения загрязнителей [1]. В ряде случаев проблема недостаточной чувствительности и селективности прямых методов решается путем предварительного концентрирования примесей и отделения их от мешающих компонентов. В последние годы

интенсивно используются гибридные методы, в которых стадия определения сочетается со стадией предварительного сорбционного концентрирования.

Эффективными сорбентами являются макросетчатые карбоксильные катиониты КБ-2Э, синтезированные на основе полиметилметакрилата и длинноцепного сшивающего агента - дивинилового эфира диэтиленгликоля. Их аналитическая ценность определяется высокими значениями обменной емкости при pH выше 3, избирательностью к ионам d -металлов, хорошими кинетическими свойст-