ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИАДГЕЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ МОЛЛИРОВАНИЯ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

© 2019 г. В. Ф. Солинов^{1, 2}, **, Е. Ф. Солинов^{1, 2}, М. О. Каптаков^{1, *}, Э. Н. Муравьев^{1, 2}, В. В. Скрозникова¹, М. Е. Кустов¹, Ю. А. Бобров³, А. А. Хомич⁴

¹AO "Научно-исследовательский институт технического стекла", 117218, Россия, Москва, ул. Кржижановского, 29, кор. 5 ²Академия инженерных наук им. А.М. Прохорова, 123557, Россия, Москва, Пресненский вал, 19 ³ООО "НТ-МДТ", Россия, 124482, Москва, Зеленоград, корп. 317-А ⁴ФГБУН институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова, РАН, Россия, 125009, Москва, ул. Моховая 11, корп. 7 *e-mail: mkaptakov@mail.ru **e-mail: gigaset2009@gmail.com

Поступила в редакцию 12.10.17 г. После доработки 16.04.18 г. Принята к публикации 08.10.18 г.

В статье подробно изучены особенности взаимодействия различных форм углерода с разными растворителями, изучена природа дефектов и их влияние на оптические и физико-химические свойства покрытий. Исследованы рецептуры высокотемпературных антиадгезионных разделяющих составов для моллирования на основе высокотемпературных смазок, углеродсодержащих материалов. На основании проведенных исследований изучены механизмы коагуляции частиц в процессе термообработки, влияние структуры и дисперсности исследуемых составов на качество покрытия, а так же взаимодействие со связующими, что позволило получить высокотемпературные антиадгезионные покрытия с заранее заданными характеристиками. Разработана технология нанесения этих составов на поверхность стеклозаготовок и удаления их с поверхности стекла, удовлетворяющая требованиям по экологической безопасности.

Ключевые слова: антиадгезионный состав, моллирование, коагуляция **DOI**: 10.1134/S0132665119010189

введение

Современная технология производства конструкционных изделий из стекла, например, для остекления кабин самолетов, содержит в своем цикле в качестве одной из основных операций — моллирование стеклопакета [1], т.е. придание ему необходимой формы в процессе нагревания при температуре порядка 600—700°С. Стеклопакет для процесса моллирования представляет собой многослойную структуру из нескольких (от двух и более) листов натриевосиликатного стекла. При моллировании стеклопакета необходимо не допустить спекания стекол, входящих в его состав, между собой. Это достигается с помощью нанесения на их поверхность антиадгезионных покрытий различной природы: сажи (технического углерода), окиси солей магния, бария и др. Общим недостатком применяющихся составов является образование при высоких температурах агломератов, твердость которых превышает твердость размягченного стекла. Вследствие этого происходит вдавливание частиц в стекло с образованием дефектов на поверхности (до 20 мкм глубиной), существенно снижающих оптические и прочностные свойства. Для удаления этих дефектов стекла подвергают длительной шлифовке и полировке, занимающей зачастую до 3–4 нед. [1–5].

Наиболее широко распространенными на практике покрытиями, являются покрытия на основе углерода. Основным производственным способом нанесения этих покрытий на стекла является их копчение низкотемпературной сажей. Следует отметить, что на образование поверхностных дефектов (при копчении) существенно влияет неравномерность нанесения покрытия на поверхность стекла. Закономерности формирования и коагуляции углеродных частиц в процессе их синтеза хорошо изучены [6, 7]. Изучению физико-химических свойств частиц сажи было посвящено значительное число работ [6–13]. Это объясняется, с одной стороны, широким применением и производством сажи в промышленности, а с другой стороны — желанием исследователей глубже проникнуть в механизм процессов, определяющих выделение углерода в пламени. Благодаря применению современных методов исследования, таких как электронная микроскопия высокого разрешения, рентгеноскопия, спектроскопия и др., в последние двадцать лет получено достаточно полное представление о размерах, структуре и физико-химических свойствах частиц сажи [9]. Углеродные частицы, формирующиеся при низких температурах синтеза, отличаются структурой и свойствами от частиц, формирующихся при высоких температурах. Сажа имеет метастабильное состояние и большую свободную энергию по сравнению с графитом [10, 11]. Химический анализ сажи показывает, что, в зависимости от температуры синтеза, она содержит 94–99% углерода и 0.5–3.0% водорода по массе, а так же некоторое количество кислорода и зольных элементов. Атомное отношение С/Н изменяется при этом от 3 до 15 [12].

Систематических исследований различий взаимодействия с поверхностью стекла низкотемпературных и высокотемпературных фракций технического углерода в зависимости от структуры частиц и дисперсности фракций в процессе моллирования до сих пор не проводилось. В связи с этим представляет интерес изучение механизмов коагуляции частиц в углеродсодержащих составах в процессе моллирования стеклопакета, влияния структуры и дисперсности исследуемых составов на качество покрытия и взаимодействие с полимерными связующими, что позволит создать антиадгезионные составы с прогнозируемыми свойствами и техническими характеристиками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследований были выбраны образцы стекла с покрытием на основе углеродсодержащих составов. Таковыми являются: высокодисперсный графит в полимерной полидиметилсилоксановой и полиоксиалкилен-поли-силоксановой матрице, туши различных марок ("Гамма", "Информат", "Kooh-i-noor"), чернила "Hivision" и низкотемпературная сажа, нанесенная методом копчения. Для изучения влияния этих покрытий на поверхность стекла использовали следующие методы физикохимического анализа: ИК-Фурье спектроскопия жидкой фазы и высушенного слоя, рамановская микроспектроскопия, анализ дисперсности частиц, рентгенофазовый и рентгенолюминесцентный анализ (РФА) покрытия, снятого с поверхности стекла, газовая хроматография, атомно-силовая микроскопия (АСМ), РЭМ, Оже-спекроскопия.

Образцы подвергали термообработке в три этапа: I — многоступенчатое постепенное нагревание длительностью 1—3 ч (в зависимости от максимальной температуры термообработки); этап II — выдержка при максимальной температуре термообработки (температура выдержки) в течении 3 ч; этап III — инерционное охлаждение в закрытой печи.

Анализ дисперсности частиц (за исключением сажи до и после термообработки) проводили с помощью лазерного измерителя размера частиц с внешним зондом Nanotrac Ultra 253 фирмы Microtrac Inc США, дисперсность образцов сажи до и после термообработки (650°C, 3 ч) определяли на приборе Analisette 22 MicroTec Plus.

Для проведения рентгенофазового анализа использовали дифрактометр Bruker D8 Advance (K_{α} -излучение Cu, Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на отражение). Идентификацию кристаллических фаз осуществляли путем сравнения экспериментальных значений межплоскостных расстояний и интенсивностей, определенных с помощью полученных рентгенограмм, с эталонными на основании электронного каталога дифрактограмм JCDFS (Joint Committee on Powder Diffraction Standarts). Чувствительность метода составляет 1–2%.

Получение КР-спектров проводили на КР-спектрометре LabRAM HR 800 фирмы Horiba. Использовали дифракционную решетку 600 штр./мм, диапазон сканирования — 177—2285 см⁻¹, короткофокусный объектив ×100, фильтр D1 (ослабление возбуждающего сигнала в 10 раз). Щель на входе спектрометра составляла 100 мкм. Накопление сигнала в течение 120 с было повторено 1 раз. Для возбуждения спектров использовали полупроводниковый лазер с длиной волны 473 нм. Мощность возбуждающего излучения на выходе лазера составляла 100 мВт. При измерениях лазерный луч фокусировался в область размером 1 × 1 мкм.

Исследование методами атомно-силовой микроскопии проводили на Приборе Нтегра Прима с зондом – NSG10, коэффициентом упругой жесткости 14–19 Н/м, методом сканирования – HD мода.

Исследования методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) проводили на растровом электронном микроскопе CAMSCAN-S4 с энергодисперсионной и волнодисперсионной приставками: Oxford INCA Energy 350 и INCA Wave 700 (Cambrige, Англия) и на растровом Оже-микроанализаторе PHI-660 (PERKIN ELMER, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из литературы [13—16] известно, что полимерные композиции, используемые для моллирования, должны отвечать следующим требованиям. Способствовать диспергированию коллоидного графита в смазке до субмикронных и наноразмерных величин. Помогать равномерному распределению графита на смазываемой поверхности. Сохраняться в качестве носителя до температур 300—400°С. Деструктировать при высоких температурах без выделения двуокиси кремния на поверхности материала. Быть экологически безопасными. В наибольшей степени этим требованиям отвечают полидиметилсилоксаны в сочетании с полиоксиалкилен-полидиметил-силоксановыми блок-сополимерами [13—16]. Для исследования были выбраны именно эти композиты. В результате их напыления на поверхности стекол образуется слой полидиметилсилоксановых полимеров и коллоидного нанографита [17], препятствующий слипанию стекол. Полученные составы были нанесены на поверхность образцов стекол размером 100×100 мм и подвергнуты термическому воздействию при различных температурах (вплоть до 700°С) и временах выдержки, моделирующих процесс моллирования стекол.

Исследованы составы на основе графита в полимерной полидиметилсилоксановой и полиоксиалкилен-поли-силоксановой матрице с различной предварительной подготовкой. На поверхности образцов после проведения моллирования (при температуре 700°С и выдержке в течении 3 ч) с использованием составов, содержащих графитовые частицы после механического перемешивания, визуально установлено наличие бо́льшего количество поверхностных дефектов, чем на образцах с составами, содержащими графитовые частицы подвергнутые ультразвуковой обработке в режиме кавитации. Частицы графита в антиадгезионном составе, подвергнутом ультразвуковой обработке в режиме кавитации, имеют меньший размер, чем частицы исходного графита и графита в полимерном связующем после механического перемешивания (рис. 1).

В работе изучены процессы структурообразования частиц графита при повышении температуры. Образцы стекла с покрытиями на основе графита в полидиметилсилоксановой матрице подвергали термообработке с выдержкой в течении 3 ч при различ-



Рис. 1. Распределние частиц графита по размерам в антиадгезионных покрытиях: графита без обработки (*a*), графита в полимерном связующем после механического перемешивания (*б*); графита в полимерном связующем после ультразвуковой обработки в режиме кавитации (*b*) [18].

ных температурах (вплоть до 700°С). На рис. 2 приведены микрофотографии образцов прошедших термообработку при температурах 300, 450 и 700°С.

При температуре свыше 400°С наблюдается разложение полимера с образованием твердых графитовых структур. Из рис. 2 видно, что с ростом температуры происходит укрупнение частиц. Аналогичный процесс происходит и на образцах с низкотемпературной сажей. Укрупнение частиц в образцах низкотемпературной сажи значительно больше, что показано на (рис. 3).

Повышение температуры моллирования образцов стекла с покрытиями на основе графита в полидиметилсилоксановой матрице свыше 550°С приводит к разложению полимерного связующего с образованием аморфного полиоксида кремния [19]. Это вызывает формирование матового белого налета на стеклах после моллирования и препятствует получению качественной поверхности стекол после моллирования.

С помощью лазерного измерителя размера частиц определена дисперсность наполнителей составов туши "Гамма", туши "KOH-I-NOOR", туши "Информат", чернил



Рис. 2. Микрофотографии наночастиц графита в полимерном связующем, полученные методом РЭМ: характерных участков образца, прошедшего термообработку при 300° С (*a* и *b*); характерного участка образца, прошедшего термообработку при температуре 450° С (*b*); характерного участка образца, прошедшего термообработку при температуре 700° С (*c*).



Рис. 3. Распределение частиц сажи до (*a*) и после (*б*) термообработки при температуре 650°С и времени выдержки 3 ч.



Рис. 4. Распределение частиц в туши: "Гамма" (*a*), "KOH-I-NOOR" (*б*), "Информат" (*в*); в чернилах "Hivision" (*г*).

"Hivision" (рис. 4). Распредение частиц указанных составов лежит в пределах 50—800 нм. Наиболее однородным, с точки зрения размера частиц, из приведенных является состав на основе туши "Гамма".

Проведен рентгенофазовый анализ соскоба частиц с образцов стекол с нанесенными на них составами указанных тушей, чернил "Hivision" и сажей, полученной методом копчения, до процесса моллирования и после (термообработка при 650°C в течение 3 ч). Идентификацию фаз проводили на основании электронного каталога дифрактограмм JCDFS (Joint Committee on Powder Diffraction Standarts) (рис. 5).

Для определения зависимости состава покрытия от глубины исследованы спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов стекла, покрытых тушью, и образцов, покрытых сажей (рис. 6).

При измерении поверхности образцов, спектр КР показал широкие D- и G-полосы, связанные с неупорядоченным sp^2 -углеродом (рис. 6, a).



Рис. 5. Рентгенограммы образцов до и после термообработки при температуре 650°С в течение 3 ч: сажа после термообработки (*1*), сажа до термообработки (*2*), тушь "KOH-I-NOOR" до термообработки (*3*), тушь "KOH-I-NOOR" после термообработки (*4*), тушь "Гамма" до термообработки (*5*), тушь "Гамма" после термообработки (*6*), чернила "Hi-vision" после термообработки (*7*).

На спектрах КР, снятых по глубине 0-25 мкм вглубь образца с шагом 5 мкм на образцах с удаленным покрытием туши "Гамма" после моллирования (рис. 6, δ), наблюдаются полосы КР от стекла (250-1250 см⁻¹), на поверхности обнаружены слабые *D*- и *G*-полосы, пропадающие при переходе на глубину образца менее 5 мкм.

При снятии спектров образцов с нанесенным покрытием туши фирмы "KOH-I-NOOR" следов неупорядоченного углерода не обнаружено (рис. 6, e). Наблюдаются только полосы KP, характерные для стекла (250–1250 см⁻¹).

Спектры КР снятые по глубине на образце с покрытием низкотемпературной сажи (рис. 6, *г*) обнаружены интенсивные *D*- и *G*-полосы [20], ослабевающие с глубиной и пропадающие при 25 мкм. Во всех спектрах, кроме как на поверхности, наблюдаются полосы КР от стекла (250–1250 см⁻¹) [21].

С целью изучения воздействия покрытий на поверхность стекла методом атомносиловой микроскопии была исследована структура поверхности образцов с нанесенными на них рассматриваемыми составами. Были измерены следующие параметры рельеф, адгезионный контраст, контраст жесткости поверхности. Изучены образцы туши "Гамма", "KOH-I-NOOR", сажи до и после термической обработки (рис. 7–10).

Рельеф исходных образцов "Гамма" и "КОН-I-NOOR" обусловлен матрицей и частицами в ней. После термообработки (выдержка в течение 3 ч при 650°С) поверхность становится более гладкой, однако, наблюдаются частицы размером 50–200 нм в диаметре. Термообработка не сказывается существенным образом на образце сажи, который состоит из крупных агломератов частиц (рис. 7, 8).

Сглаживание рельефа на образцах со слоем тушей "Гамма", "KOH-I-NOOR" обусловлено изменением равномерности распределения частиц на поверхности стекла в процессе моллирования.



Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния после процесса моллирования: поверхности образца с покрытием туши "Гамма" (*a*), и без (*b*); по глубине образца с удаленным покрытием туши " KOH-I-NOOR" (*b*); по глубине образца с покрытием низкотемпературной сажи (*c*).

Для образца "Гамма" доля участков с более высокой адгезией увеличивается после термообработки (рис. 8, 9). Для образца "KOH-I-NOOR" имеется обратная зависимость. В образце с сажей нет существенных изменений.

Характер изменения адгезионных свойств образцов с покрытиями "Гамма" и "КОН-I-NOOR" связан с различиями в процессе испарения растворителей.

Средние значения параметра жесткости образцов "Гамма" и "KOH-I-NOOR" определяются жесткостью поверхности подложки (стекла) (рис. 10). Жесткость частиц существенно меньше, чем у подложки. Свойства образца с сажей с производства обусловлены свойствами агломератов частиц сажи. Образец с сажей не проявляет существенных изменений.

Исходные образцы "Гамма" и "КОН-I-NOOR" имеют достаточно гладкую поверхность, содержащую множество наночастиц. Рельеф характеризуется крупно- и мелкомасштабными вариациями с характерными латеральными размерами, соответственно, 1–3 мкм и 50–200 нм. До обработки распределение параметров адгезии и жесткости по поверхности образца "Гамма" не имеет участков с явно выраженным различием. После обработки выявлено множество частиц с размером 50–120 нм, имеющими в сравнении с материалом подложки ярко выраженное отличие адгезионного параметра в сторону меньшего значения. Параметр жесткости частиц при этом



Рис. 7. Изображение поверхности образцов (10 × 10 мкм) с различными покрытиями: туши "Гамма", туши "КОН-I-NOOR", низкотемпературной сажи. Изображения в верхней строке (*I*) – до проведения термообработки, нижней (*2*) – после термообработки (выдержка при температуре 650°С в течении 3 ч).



Рис. 8. Графики распределения высот рельефа образцов стекол с различными покрытиями: туши "Гамма", туши "КОН-I-NOOR", низкотемпературной сажи, вдоль линии на соответствующих изображениях поверхности (рис. 7). Графики распределения в верхней строке (*I*) – до проведения термообработки, нижней (*2*) – после термообработки (выдержка при температуре 650°С в течении 3 ч).

Спектр 1			Спектр 2		
элемент	весовой %	атомный %	элемент	весовой %	атомный %
СК	83.36	90.76	СК	5.86	9.16
ОК	4.49	3.67	ОК	54.45	63.87
Na K	1.09	0.62	Na K	7.47	6.09
Mg K	0.42	0.23	Mg K	1.97	1.52
Si K	8.49	3.96	Al K	0.14	0.10
S K	0.72	0.29	Si K	25.77	17.22
Cl K	0.06	0.02	КК	0.18	0.09
КК	0.08	0.03	Ca K	4.16	1.95
Ca K	1.29	0.42			

Таблица 1. Результаты количественного микрорентгеноспектрального анализа образцов стекла, прошедшего моллирование с покрытием туши "Гамма"

не сильно отличается от жесткости материала подложки (стекла). До термообработки частицы в образце "KOH-I-NOOR" имеют существенно меньшее значение параметра адгезии, чем у материала подложки, а после нее — сопоставимое с ней по величине. До обработки в образце содержатся частицы, как с большей, так и меньшей твердостью, чем подложка, хотя различие их параметров незначительное. После обработки образовавшиеся частицы имеют меньшую жесткость. Образцы с сажей с производства



Рис. 9. Характерные профили параметра адгезии образцов стекол с различными покрытиями: туши "Гамма", туши "KOH-I-NOOR", низкотемпературной сажи, вдоль линии на соответствующих изображениях поверхности (рис. 7). Профили в верхней строке (*I*) – до проведения термообработки, нижней (*2*) – после термообработки (выдержка при температуре 650°С в течении 3 ч).



Рис. 10. Характерные профили параметра упругой жесткости поверхности образцов стекол с различными покрытиями: туши "Гамма", туши "KOH-I-NOOR", низкотемпературной сажи, вдоль линии на соответствующих изображениях поверхности (рис. 7). Профили в верхней строке (*I*) – до проведения термообработки, нижней (*2*) – после термообработки (выдержка при температуре 650°С в течении 3 ч).

имеют наиболее грубый рельеф, свойства которого слабо зависят от термообработки. Их адгезионные и механические параметры после термообработки не изменились.

Методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) были исследованы образцы туши "Гамма", нанесенные на поверхность стекла и прошедшие процесс моллирования. Для определения элементного состава на поверхности стекол и покрытия был проведен количественный микрорентгеноспектральный анализ образцов с покрытием из туши "Гамма" и после удаления покрытия с поверхности стекла (рис. 11, табл. 1).

Результаты исследования РЭМ и количественного микрорентгеноспектрального анализа подтверждают данные КР и АСМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере исследований образцов с антиадгезионными составами на основе графита в полимерной полидиметилсилоксановой и полиоксиалкилен-поли-силоксановой матрице с различной предварительной подготовкой установлено влияние размера графитовых частиц на качество поверхности стекла после моллирования. Исследования показали, что при уменьшении размеров частиц коллоидного графита в составе, на поверхности стекол наблюдается снижение количества видимых дефектов. Наиболее отчетливо это заметно при использовании наиболее дисперсных частиц графита, распределение которых лежит в области 200 нм (рис. 1, ϵ).

По результатам исследования КР спектров на образцах с покрытиями туши "Гамма" и "KOH-I-NOOR" после проведения процесса моллирования при температуре 650°С и выдержке в течение 3 ч видно, что в образцах с покрытиями, содержащими частицы с высокой дисперсностью (туши), глубина проникновения углерода в поверхность стекла значительно меньше, чем у образца с покрытием из низкотемпературной сажи.



Рис. 11. Микрофотографии (полученные методами РЭМ) областей микрорентгеноспектрального анализа образцов стекла прошедших моллирование с покрытием туши "Гамма": со слоем покрытия (спектр *I*) (*a*), после удаления слоя покрытия (спектр *2*) (*б*).

Исследования методами атомно-силовой микроскопии показали, что покрытия образцов со слоем туши "KOH-I-NOOR" оказывают меньшее влияние (более гладкий рельеф поверхности и более однородное покрытие) на поверхность стекла, чем образцы с прочими исследуемыми покрытиями. Несмотря на то, что частицы на поверхности образца с тушью "Гамма" после термообработки меньше частиц в образце с тушью "KOH-I-NOOR", определяющим фактором является симметрия частиц, определяющая адгезию, которая значительно меньше в "KOH-I-NOOR" после термообработки.

Из результатов исследования следует, что определяющими факторами, влияющими на качество поверхности стека после моллирования, являются дисперсность и сим-

метрия частиц, равномерность распределения на поверхности образца, элементный и фазовый состав стекла и покрытия.

Определены основные факторы, учитывать которые необходимо для создания антиадгезионных составов с прогнозируемыми свойствами и техническими характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Артюхина М.А., Бекмухамедова С.Р., Брест В.А., Бурыгин В.В., Бучанов В.В. Конструкционная оптика. Изд. "АБ Интер", 2017. С. 284.
- 2. Фабер Штефан, Ноннингер Ральф. Слой или покрытие и композиция для их получения. Роспатент на изобретение № 2394798 от 20.07.2010.
- 3. *Жималов А.Б., Максимов В.В., Шутов А.И., Афонин И.Н.* Покрытие для предохранения стекла при совместном моллировании. Роспатент на изобретение № 2024454 от 15.12.1994.
- 4. Поляков К.В., Гороховский А.В., Богатырев Л.С., Головач С.Н. Защитное покрытие для предотвращения спекания поверхностей моллируемых стекол. Роспатент на изобретение № 1454786 от 30.01.1989.
- Рыбин В.И., Гришин Н.Н., Орешенков А.В. Твердые смазочные покрытия // Труды XI международной научно-технической конференции "Трибология—Машиностроению" посвященной 100-летию со дня рождения выдающегося ученого проф. Р.М. Матвеевского. Москва, ИМАШ РАН, 1–3 ноября 2016. С. 58–59.
- 6. Гардинер У. мл., Диксон-Льюис Г., Целнер Р. Химия горения. 1988. С. 464.
- 7. Теснер П.А. Образовнаие сажи при горении // Физика горения и взрыва. 1979. № 2. С. 3–13.
- 8. Чередняк Е.И., Смирнов Ю.Е. К вопросу о взаимосвязи реакционной способности углеродных материалов с их кристаллической структурой // Химия твердого топлива. 1974. № 4. С. 29–41.
- 9. Бакиров Ф.Г., Захаров В.М., Полещук И.З. Образование и выгорание сажи при сжигании углеводородных топлив // Машиностроение. 1989. С. 128.
- Руднев Б.И., Повалихина О.В. Основные физико-химические свойства частиц дизельной сажи // Научные труды Дальрыбвтуза. Т. 33.
- 11. Николенко Ю.М., Зиатдинов А.М. Синтез и исследование нанографитов с химически модифицированными краями // ЖНХ. 2012. Т. 57. № 11. С. 1528–1534.
- 12. Варнатц Ю., Маас С., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделировнаие, эксперименты, образование загрязняющих веществ // Физматлит. М., 2006. С. 432.
- Травкин А.Е., Демидов И.В., Копылов В.М., Астапов Б.А., Петроградский А.В., Канашов С.С. Масляно-силиконовый гидрофобизатор – обеспыливатель композиционных материалов. Патент РФ № 2351622. 2009 г.
- 14. Гончарова Г.Ю., Калуцких Н.Н., Осипова А.П., Лысенко Л.А., Травкин А.Е., Петроградский А.В., Нефедкин С.И. Способ получения скоростного льда с высокими скользящими, прочностными и оптическими свойствами для спортивных сооружений. Патент РФ № 2386089. 2009 г.
- 15. Bulychev N., Dirnberger K., Arutunov I., Kopold P., Schauer T., Zubov V., Eisenbach C. D. Effect of ultrasonic treatment on structure and properties of ethylhydroxyethylcellulose polymer adsorption layer on inorganic pigments in aqueous dispersion // Progress in Organic Coatings. 2008. V. 62. № 3. P. 299–306.
- 16. Муравьев Э.Н., Солинов В.Ф., Булычев Н.А., Солинов Е.Ф. Способы модифицирования физико-химических и физико-механических свойств неорганических стекол с помощью ультразвукового воздействия // VI Международная конференция "Информационные технологии в науке, технике и образовании", Пицунда, Абхазия, 20–30 сентября 2011 г.
- 17. Иони Ю.В., Ткачев С.В., Булычев Н.А., Губин С.П. Ультрадисперсный нанографит // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 6. С. 671–677.
- 18. Булычев Н.А., Кистерев Э.В., Муравьев Э.Н., Солинов В.Ф. Соноплазменный синтез наночастиц оксидов металлов и создание наноструктурных покрытий на поверхности стекла с использованием ультразвука // Наука и технологии в промышленности – 3. 2010. С. 38–41.
- Хенкин М.В., Емельянов А.В., Казанский А.Г., Форш П.А., Кашкаров П.К., Теруков Е.И., Орехов Д.Л. Влияние условий получения пленок полиаморфного кремния на их структурные, электрические и оптические свойства // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. № 9. С. 1283–1287.
- 20. Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В., Лейтес Л.А., Новиков Ю.Н. Исследование строения графитов и некоторых других sp² углеродных материалов методами микроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии // Рос. Хим. Ж. (Ж.Рос.Хим. Об-ва им. Д.И.Менделеева). 2006. Т. 1. № 1. С. 83–91.
- 21. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Наука, 1968. С. 348.