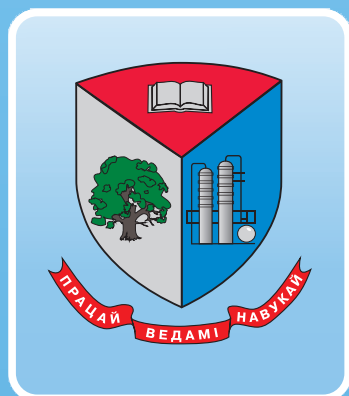


ISSN 2520-2669



ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал



Серия 2

**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,
БИОТЕХНОЛОГИИ,
ГЕОЭКОЛОГИЯ**

№ 2 (223) 2019 год

Рубрики номера:

Химические технологии. Биотехнологии

Геоэкология

БГТУ

Минск 2019

Учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет»

ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал

Издается с июля 1993 года

Серия 2

**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,
БИОТЕХНОЛОГИИ,
ГЕОЭКОЛОГИЯ**

№ 2 (223) 2019 год

Выходит два раза в год

Минск 2019

Учредитель – учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

Главный редактор журнала – Войтов Игорь Витальевич, доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь

Редакционная коллегия журнала:

Дормешкин О. Б., доктор технических наук, профессор (заместитель главного редактора), Республика Беларусь;
Жарский И. М., кандидат химических наук, профессор (заместитель главного редактора), Республика Беларусь;
Кунтыш В. Б., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Прокопчук Н. Р., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Водопьянов П. А., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор философских наук, профессор, Республика Беларусь;
Новикова И. В., доктор экономических наук, профессор, Республика Беларусь;
Наркевич И. И., доктор физико-математических наук, профессор, Республика Беларусь;
Долгова Т. А., кандидат физико-математических наук, доцент, Республика Беларусь;
Торчик В. И., доктор биологических наук, Республика Беларусь;
Захарук Т., доктор педагогических наук, профессор, Республика Польша;
Пайвинен Ристо, доктор наук, профессор, Финляндская Республика;
Барчик Стэфан, доктор наук, профессор, Словацкая Республика;
Жантасов К. Т., доктор технических наук, профессор, Республика Казахстан;
Харша Ратнавир, доктор наук, профессор, Королевство Норвегия;
Рангелова Е. М., доктор педагогических наук, профессор, Республика Болгария;
Шкляр Бенцион, профессор, Государство Израиль;
Хассель Л. Г., доктор наук, профессор, Королевство Швеция;
Файгле В., доктор наук, профессор, Федеративная Республика Германия;
Флюрик Е. А., кандидат биологических наук, доцент (секретарь), Республика Беларусь.

Редакционная коллегия серии:

Прокопчук Н. Р., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор (главный редактор), Республика Беларусь;
Ещенко Л. С., доктор технических наук, профессор (заместитель главного редактора), Республика Беларусь;
Цыганов А. Р., академик НАН Беларуси, доктор сельскохозяйственных наук, профессор, Республика Беларусь;
Левицкий И. А., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Вайтехович П. Е., доктор технических наук, доцент, Республика Беларусь;
Дормешкин О. Б., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Леонтьев В. Н., кандидат химических наук, доцент, Республика Беларусь;
Черная Н. В., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Паньков В. В., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Богданова В. В., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Воробьева Т. Н., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Акулич П. В., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Яглов В. Н., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Будиловскис Ю., академик, Литовская Республика;
Скрипкюнас Г., доктор технических наук, профессор, Литовская Республика;
Жантасов К. Т., доктор технических наук, профессор, Республика Казахстан;
Харша Ратнавир, доктор наук, профессор, Королевство Норвегия;
Поткин В. И., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, Республика Беларусь;
Круль Л. П., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Решетников В. Н., академик НАН Беларуси, доктор биологических наук, профессор, Республика Беларусь;
Титок В. В., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор биологических наук, Республика Беларусь;
Мелентьев А. И., доктор биологических наук, профессор, Российская Федерация;
Каухова И. Е., доктор фармацевтических наук, профессор, Российская Федерация;
Кузьминский Е. В., доктор химических наук, профессор, Украина;
Мосей Юзеф, хабилитированный доктор сельскохозяйственных наук, профессор, Республика Польша;
Стоянов О. В., доктор технических наук, профессор, Республика Татарстан, Российская Федерация;
Карманова О. В., доктор технических наук, профессор, Российская Федерация;
Барановская Е. И., кандидат технических наук (ответственный секретарь), Республика Беларусь;
Флюрик Е. А., кандидат биологических наук, доцент (секретарь), Республика Беларусь.

Адрес редакции: ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.

Телефоны: главного редактора журнала – (+375 17) 226-14-32;

главного редактора серии – (+375 17) 327-57-38.

E-mail: root@belstu.by, <http://www.belstu.by>

Свидетельство о государственной регистрации средств массовой информации

№ 1329 от 23.04.2010, выданное Министерством информации Республики Беларусь.

Журнал включен в «Перечень научных изданий Республики Беларусь для опубликования результатов диссертационных исследований»

Educational institution
“Belarusian State Technological University”

PROCEEDINGS OF BSTU

Scientific Journal

Published monthly since July 1993

Issue 2

**CHEMICAL ENGINEERING,
BIOTECHNOLOGIES,
GEOECOLOGY**

No. 2 (223) 2019

Published biannually

Minsk 2019

Publisher – educational institution “Belarusian State Technological University”

Editor-in-chief – Voitau Ihar Vital’evich, DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus

Editorial (Journal):

Dormeshkin O. B., DSc (Engineering), Professor (deputy editor-in-chief), Republic of Belarus;
Zharskiy I. M., PhD (Chemistry), Professor (deputy editor-in-chief), Republic of Belarus;
Kuntyshev V. B., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Prokopchuk N. R., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Vodop’yanov P. A., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Philosophy), Professor, Republic of Belarus;
Novikova I. V., DSc (Economics), Professor, Republic of Belarus;
Narkevich I. I., DSc (Physics and Mathematics), Professor, Republic of Belarus;
Dolgova T. A., PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor, Republic of Belarus;
Torchik V. I., DSc (Biology), Republic of Belarus;
Zacharuk T., DSc (Pedagogics), Professor, Republic of Poland;
Paivinen Risto, DSc, Professor, Republic of Finland;
Barčík Štefan, DSc, Professor, Slovak Republic;
Zhantasov K. T., DSc (Engineering), Professor, Republic of Kazakhstan;
Harsha Ratnaweera, DSc, Professor, Kingdom of Norway;
Rangelova E. M., DSc (Pedagogics), Professor, Republic of Bulgaria;
Shklyar Benzion, Professor, State of Israel;
Hassel L. G., DSc, Professor, Kingdom of Sweden;
Faigle W., DSc, Professor, Federal Republic of Germany;
Flyurik E. A., PhD (Biology), Associate Professor (secretary), Republic of Belarus.

Editorial (Issue):

Prokopchuk N. R., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor (managing editor), Republic of Belarus;
Eshchenko L. S., DSc (Engineering), Professor (sub-editor), Republic of Belarus;
Tsyganov A. R., Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Agriculture), Professor, Republic of Belarus;
Levitskiy I. A., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Vaytekhovich P. E., DSc (Engineering), Associate Professor, Republic of Belarus;
Dormeshkin O. B., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Leontiev V. N., PhD (Chemistry), Associate Professor, Republic of Belarus;
Chernaya N. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Pan’kov V. V., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Bogdanova V. V., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Vorob’yeva T. N., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Akulich P. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Yaglov V. N., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Budilovskis Julijus, Academician of the European Academy of Sciences and Arts, Republic of Lithuania;
Skripkiūnas Gintautas, DSc (Engineering), Professor, Republic of Lithuania;
Zhantasov K. T., DSc (Engineering), Professor, Republic of Kazakhstan;
Harsha Ratnaweera, DSc, Professor, Kingdom of Norway;
Potkin V. I., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Republic of Belarus;
Krul’ L. P., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Reshetnikov V. N., Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Biology), Professor, Republic of Belarus;
Titok V. V., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Biology), Republic of Belarus;
Melent’yev A. I., DSc (Biology), Professor, Russian Federation;
Kaukhova I. E., DSc (Pharmacy), Professor, Russian Federation;
Kuz’minskiy E. V., DSc (Chemistry), Professor, Ukraine;
Mosiej Jozef, DSc (Agriculture), Professor, Republic of Poland;
Stoyanov O. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Tatarstan, Russian Federation;
Karmanova O. V., DSc (Engineering), Professor, Russian Federation;
Baranovskaya E. I., PhD (Engineering) (executive editor), Republic of Belarus;
Flyurik E. A., PhD (Biology), Associate Professor (secretary), Republic of Belarus.

Contact: 13a, Sverdlova str., 220006, Minsk.

Telephones: editor-in-chief (+375 17) 226-14-32;

managing editor (+375 17) 327-57-38.

E-mail: root@belstu.by, <http://www.belstu.by>

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 536.2:519.6

А. А. Андрижиевский¹, А. Г. Лукашевич²

¹Белорусский государственный технологический университет
²Объединенный институт энергетических и ядерных исследований –
Сосны НАН Беларуси

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ЧИСТОТЫ ОБРАБОТКИ И УСЛОВИЙ СОПРЯЖЕНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТЕПЛООБМЕНА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ТЕПЛОПЕРЕНОСА

В рамках данного исследования рассматривалась проблема влияния чистоты обработки биметаллических контактирующих поверхностей теплообмена на величину термического сопротивления зоны их сопряжения и, соответственно, на теплообменные характеристики биметаллических теплообменных устройств.

В результате проведения комплекса вычислительных экспериментов получен ряд новых результатов и, в частности, зависимости термических сопротивлений зон сопряжения, тепловых потоков и перепадов температур от чистоты обработки контактирующих теплообменных поверхностей и влияния на контактный зазор термических условий.

Выполнено сравнение экспериментальных и численных зависимостей термических сопротивлений от перепада температур в зоне контакта (сравнение выполнено для перепада температур до 20°C, в котором эти зависимости носят линейный характер). Отмечено хорошее согласие расчетных и опытных данных.

По результатам исследования делается общий вывод о заметном влиянии степени шероховатости поверхностей теплообмена на термические параметры биметаллических теплообменных устройств только при классе чистоты обработки контактирующих поверхностей не выше шестого.

Ключевые слова: теплообменные устройства, поверхностная шероховатость, термическое сопротивление, процессы переноса, моделирование, вычислительные шаблоны.

A. A. Andrizhievsky¹, A. G. Lukashevich²

¹Belarusian State Technological University
²Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of NAS of Belarus

ANALYSIS OF INFLUENCE OF PURITY PROCESSING AND CONDITIONS ON HEAT TRANSFER SURFACES COUPLING EFFICIENCY OF HEAT TRANSFER

The study examined the impact of cleanliness processing bimetallic contact heat transfer surfaces on the value of thermal resistance zone of their pairing, and heat transfer characteristics bimetallic heat exchanger devices.

As a result of complex computational experiments obtained a number of new results and, in particular, the dependence of the thermal resistance interface zones heat flow and temperature differences from the purity of contact heat transfer processing surfaces and impact on contact clearance thermal conditions.

Compare the experimental and numerical thermal resistance dependency on temperature difference in the contact area. This comparison is executed for temperatures up to 20°C, in which these dependencies are linear in nature. Noted good agreement of settlement and empirical data on the results of studies done about a marked influence degree of roughness surface.

According to a study done about a marked influence degree of roughness surfaces heat transfer on thermal parameters of bimetallic heat exchanger devices only when class purity processing the contacting surfaces are not above the sixth.

Key words: heat-exchange devices, surface roughness, thermal resistance, transport processes, modeling, computing templates.

Введение. В основу предлагаемого метода анализа многослойных поверхностей теплообмена положена процедура анализа реальной конфигурации промышленных образцов этих поверхностей и использование ее в качестве базовой при

анализе теплогидравлических характеристик предлагаемых к внедрению конструкций.

Одним из ключевых моментов подобного анализа является определение термического сопротивления контактных поверхностей теплообмена.

Данная проблема может быть решена посредством обратных или прямых задач теплообмена на основе многомерных вычислительных аналогов с использованием данных тестовых испытаний промышленных образцов теплообменных поверхностей или прямых определений термических сопротивлений в специализированных экспериментальных исследованиях [1].

Основная часть.

Постановка задачи исследования и метод анализа. В рамках данного исследования рассматривалась проблема влияния чистоты обработки контактирующих поверхностей теплообмена¹ на величину термического сопротивления зоны их сопряжения и, соответственно, на теплообменные характеристики биметаллических теплообменных устройств.

В качестве базовой модели процессов переноса выбрана следующая система уравнений сохранения:

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial U}{\partial t} - \nabla \left[\left(\eta + \rho \frac{C_\mu k^2}{\sigma_k \varepsilon} \right) \cdot (\nabla U + (\nabla U)^T) \right] + \\ + \rho U \cdot \nabla U + \nabla P = 0; \\ \nabla \cdot U = 0; \\ \frac{\partial T}{\partial t} + U_j \cdot \frac{\partial T}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) + J_T, \end{aligned} \quad (1)$$

где ρ – плотность рабочей среды; U – компонента скорости потока; η – ламинарная составляющая коэффициента динамической вязкости; P – гидростатическое давление; T – температура; x – пространственная координата; λ – коэффициент теплопроводности; J_T – объемный тепловой источник; индекс j – проекции на оси координат.

Расчет турбулентной составляющей коэффициента динамической вязкости в (1) выполняется согласно $k - \varepsilon$ модели турбулентности в интерпретации COMSOL Multiphysics 3.5:

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial k}{\partial t} - \nabla \left[\left(\eta + \rho \frac{C_\mu k^2}{\sigma_k \varepsilon} \right) \cdot \nabla k \right] + \rho U \cdot \nabla k = \\ = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} (\nabla U + (\nabla U)^T)^2 - \rho \varepsilon; \\ \rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} - \nabla \left[\left(\eta + \rho \frac{C_\mu k^2}{\sigma_\varepsilon \varepsilon} \right) \cdot \nabla \varepsilon \right] + \rho U \cdot \nabla \varepsilon = \\ = \rho C_{\varepsilon 1} C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} (\nabla U + (\nabla U)^T)^2 - \rho C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k}, \end{aligned} \quad (2)$$

где k – кинетическая энергия турбулентности; ε – диссипация турбулентной энергии; C_μ , σ_k – модельные константы. Значения модельных констант определены на основании экспериментальных данных и находятся в базе данных COMSOL Multiphysics [2].

Постановка задачи исследования и задание исходных данных выполнены для четырех расчетных подобластей:

- область между оребренными трубами (механизм теплопереноса – конвекция, среда – воздух);
- внешняя труба с оребрением (механизм теплопереноса – теплопроводность, среда – алюминий);
- контактная зона между внешней и внутренней трубами (термическое сопротивление);
- внутренняя труба (теплопроводность, сталь).

В качестве геометрического аналога расчетной области рассматривался промышленный образец биметаллической поверхности теплообмена с внешними интенсификаторами [3], который адаптировался к расчетной модели не только по геометрическим параметрам, но и структуре контактирующих поверхностей.

Результаты исследования. В рамках данного исследования рассматривалась проблема влияния чистоты обработки биметаллических контактирующих поверхностей теплообмена на величину термического сопротивления зоны их сопряжения и, соответственно, на теплообменные характеристики биметаллических теплообменных устройств.

Ширина сопряженной области равнялась эквивалентному размеру шероховатости сопряженных поверхностей в соответствии с классом чистоты их обработки.

Основными анализируемыми параметрами являлись вертикальные (по сечению трубчатой поверхности теплообмена с внешним оребрением) профили температур.

Вычислительный шаблон представлял собой элемент многотрубной системы. Вид вычислительного шаблона и область построения профилей температур (тонирующая плоскость) представлены на рис. 1.

Профили температур в зоне сопряжения рассчитывались в рамках вычислительных экспериментов с использованием адаптированного формализованного шаблона программного пакета SCAT-Termo [3].

В качестве численного метода реализации данного вычислительного шаблона использован метод конечных элементов программного пакета COMSOL Multiphysics.

¹ Классы чистоты поверхности (по ГОСТ 2789-59)

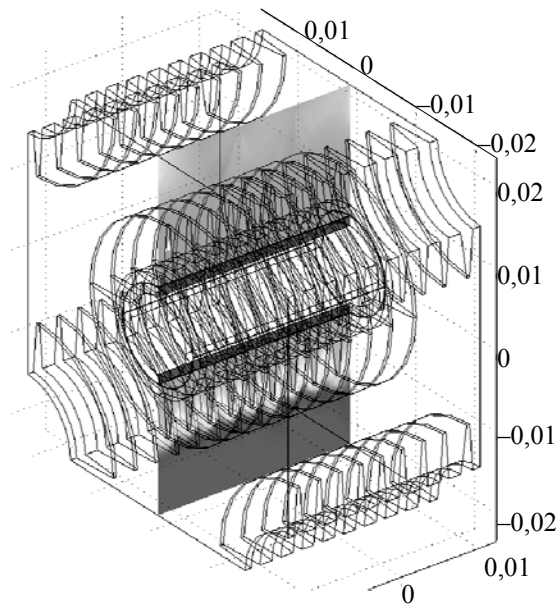
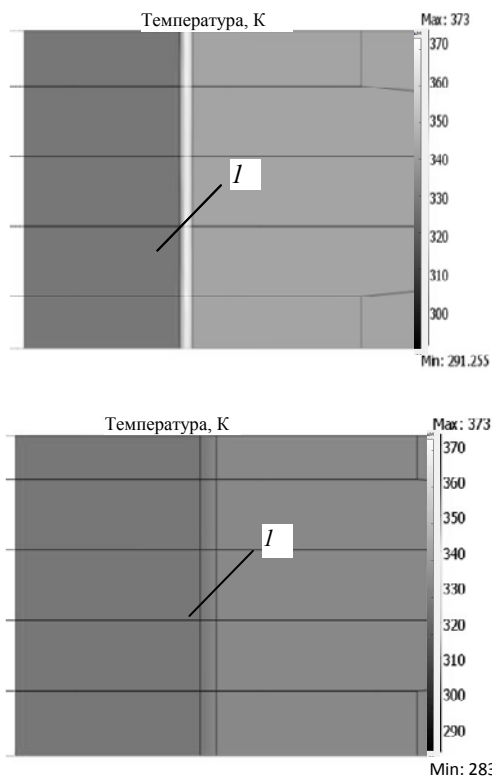


Рис. 1. Расчетный шаблон – область построения профилей температур

На рис. 2 показаны образцы градиентного и графического представления профилей температур в зоне сопряжения биметаллических теплообменных поверхностей.

Как следует из данной иллюстрации, для условий вычислительного эксперимента градиент



температур в зоне сопряжения биметаллических поверхностей теплообмена резко уменьшается с увеличением класса чистоты их обработки. Это, в свою очередь, свидетельствует о снижении термического сопротивления в зоне контакта и соответствующем увеличении теплового потока.

На рис. 3 представлены зависимости термического сопротивления (а) и теплового потока (б) от класса чистоты обработки контактирующих теплообменных поверхностей. Данные зависимости носят асимптотический характер стремления к предельному значению – минимуму для термического сопротивления и максимуму для теплового потока. При этом стремление к предельному значению становится мало заметным при высоких классах чистоты обработки контактирующих поверхностей теплообмена, а именно более 6–7.

В свою очередь данные зависимости отражают уменьшение доли перепада температур в зоне контакта с уменьшением доли термического сопротивления зоны контакта в суммарном термическом сопротивлении теплопередающих поверхностей.

При анализе влияния конструктивных параметров на условия теплообмена в зоне контакта необходимо учитывать и фактор обратного воздействия складывающихся термических условий на линейный размер зоны сопряжения.

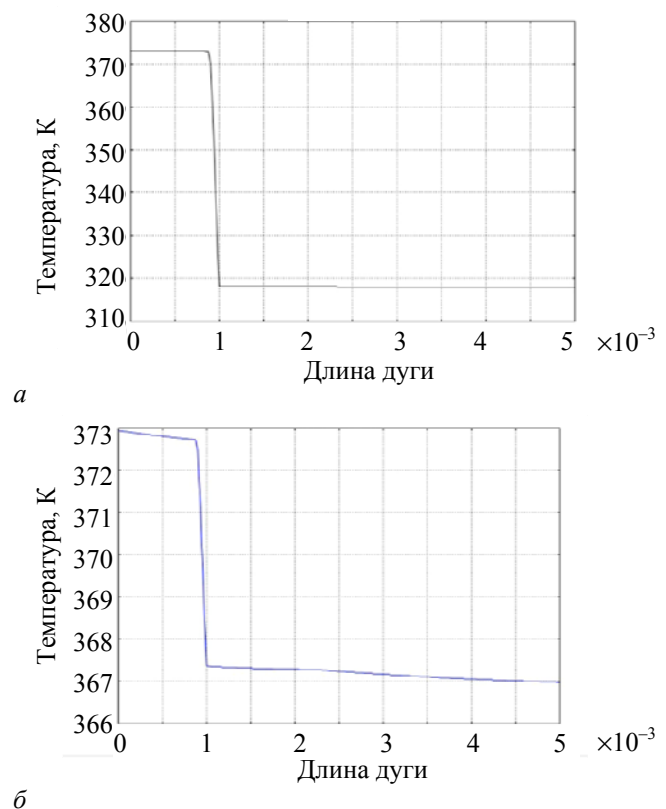


Рис. 2. Градиентное и графическое представление профилей температур в зоне сопряжения биметаллических теплообменных поверхностей (I):
 а – 1-й класс чистоты обработки контактных поверхностей (абсолютная шероховатость ~ 320 мк);
 б – 6-й класс чистоты обработки контактных поверхностей (абсолютная шероховатость ~ 10 мк)

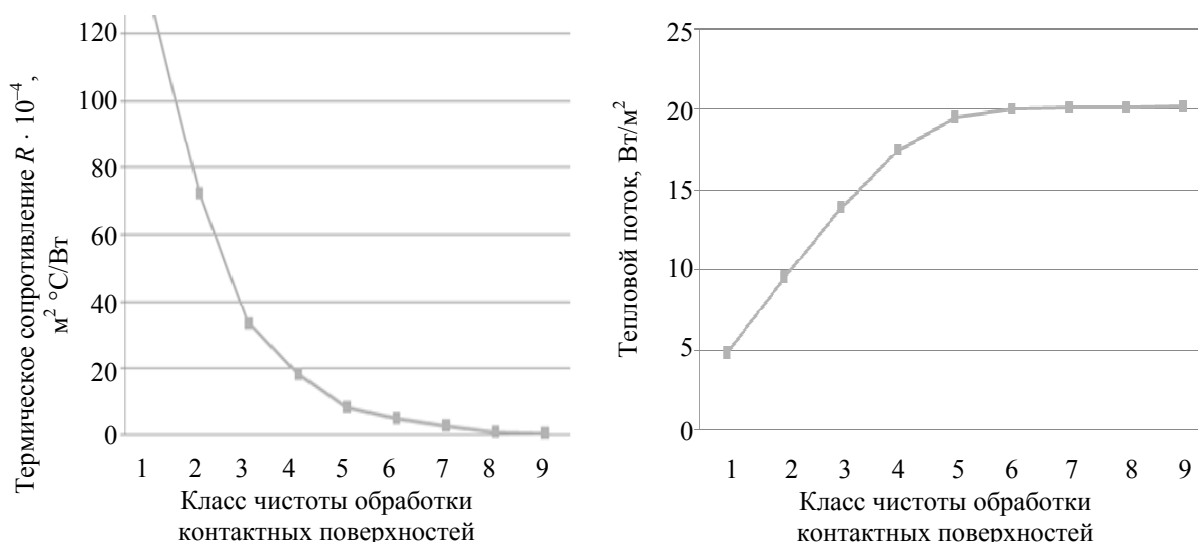


Рис. 3. Зависимость термического сопротивления (а) и теплового потока (б) от класса чистоты обработки (абсолютная шероховатость) контактирующих теплообменных поверхностей:

1 ~ 320 мк; 2 ~ 160 мк; 3 ~ 80 мк; 4 ~ 40 мк; 5 ~ 20 мк; 6 ~ 10 мк; 7 ~ 6,3 мк; 8 ~ 3,2 мк; 9 ~ 1,2 мк

На рис. 4 представлена зависимость термического сопротивления зоны контакта от перепада температур в контакте.



Рис. 4. Зависимость термического сопротивления от перепада температур в контакте

При построении представленной на рис. 4 зависимости учитывалось влияние температур контактирующих поверхностей на термическое расширение зоны контакта вследствие различия их коэффициентов термического расширения. Это дает основание для сравнительного анализа значений термических сопротивлений, полученных экспериментально [4], и в результате вычислительных экспериментов.

Как показали результаты экспериментального исследования, данная зависимость имела линейный характер и описывалась следующим соотношением:

$$R_k = 3,2 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta T_k, \quad (3)$$

где R_k – термическое сопротивление зоны контакта биметаллических поверхностей теплооб-

мена; ΔT_k – перепад температур в контакте. Эта зависимость получена в диапазоне перепада температур до 20°С.

Как видно из рис. 4, в указанном диапазоне изменения перепада температур в зоне контакта, результаты экспериментального исследования и вычислительного эксперимента хорошо согласуются между собой.

Данное совпадение можно рассматривать как подтверждение правомерности использования представленного выше формализованного шаблона, так и достоверности полученных на его основе результатов.

Закключение. В рамках данного исследования рассматривалась задача влияния чистоты обработки биметаллических поверхностей теплообмена на величину термического сопротивления зоны их сопряжения.

В результате проведения комплекса вычислительных экспериментов получен ряд новых результатов и, в частности, зависимости термических сопротивлений зон сопряжения, тепловых потоков и перепадов температур от чистоты обработки контактирующих теплообменных поверхностей и их влияния на контактный зазор термических условий.

Данный фактор связан с различием коэффициентов термического расширения биметаллических поверхностей теплообмена, ограничивающих зону контакта с воздушной прослойкой.

Выполнено сравнение экспериментальных и численных зависимостей термических сопротивлений от перепада температур в зоне контакта. Это сравнение выполнено для перепада температур до 20°С, в котором данные зависимости носят линейный характер. Отмечено хо-

рошее согласие расчетных и опытных данных, что позволяет сделать вывод о правомерности использования адаптированного к условиям проведения вычислительного эксперимента формализованного шаблона описания процессов переноса в биметаллическом теплообменнике с внешним оребрением.

По результатам исследования делается общий вывод о заметном влиянии степени шероховатости поверхностей теплообмена на термические параметры биметаллических теплообменных устройств только при классе чистоты обработки контактирующих поверхностей не выше шестого.

Литература

1. Андрижиевский А. А., Лукашевич А. Г., Вороницкая А. П. Метод экспертного анализа тепло-технических характеристик промышленных образцов многослойных контактных поверхностей теплообмена // Материалы ММФ – 2013. Минск: ИТМО, 2013. Т. 1, ч. 3. – С. 665–669.
2. Андрижиевский А. А., Лукашевич А. Г. 3D компьютерная модель развитой контактной поверхности теплообмена сложной конфигурации // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорганических веществ. в-в. С. 94–97.
3. Андрижиевский А. А., Лукашевич А. Г., Трифонов А. Г. Система комплексного анализа технических и термодинамических параметров теплообменных поверхностей сложной конфигурации // Свидетельство № 840 о регистрации компьютерной программы в Национальном центре интеллектуальной собственности Республики Беларусь. Минск, 2015.
4. Андрижиевский А. А., Дударев В. В., Сухоцкий А. Б. Тестирование биметаллических ребристых труб по величине термического сопротивления механического контакта несущей трубы и оребренной оболочки // Труды БГТУ. 2013. № 3: Химия и технология неорганических веществ. в-в. С. 170–175.

References

1. Andrzhievsky A. A., Voronitskaya A. P., Lukashevich A. G. The method of expert analysis of thermal characteristics of multilayer contact heat transfer surfaces. *Materialy MMF – 2013* [Materials of MIF – 2013]. Minsk, ITMO, 2013, vol. 1, part 3, pp. 665–669 (In Russian).
2. Andrzhievsky A. A., Lukashevich A. G. Three-dimensional computer model for developed contact heat exchange surface of complex configuration. *Trudy BGTU* [Proceeding of BSTU], 2014, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 94–97 (In Russian).
3. Andrzhievsky A. A., Lukashevich A. G., Trifonov A. G.. System integrated analysis of technical and thermodynamic parameters of heat exchange surfaces of complex configuration. *Svidetelstvo № 840 o registratsii komp'yuternoy programy v Natsional'nom tsentre intelektual'noy sobstvennosti Respubliki Belarus'* [Certificate no. 840 for registration of a computer program at the National Center intellectual property of the Republic of Belarus]. Minsk, 2015.
4. Andrzhievsky A. A., Dudarev V. V., Sukhotsky A. B. Test of bimetallic finned tubes for thermal resistance of mechanical contact between carrier pipe and finned casing. *Trudy BGTU* [Proceeding of BSTU], 2013, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 170–175 (In Russian).

Информация об авторах

Андрижиевский Анатолий Альгертович – доктор технических наук, профессор кафедры энергосбережения, гидравлики и теплотехники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: aaandri@mail.ru

Лукашевич Алексей Геннадьевич – кандидат технических наук, заведующий лабораторией моделирования нелинейных процессов в энергетике. Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси (220109, г. Минск, ул. Академика А. К. Красина, 99, Республика Беларусь). E-mail: lag@sosny.bas-net.by

Information about the authors

Andrzhievsky Anatoly Algertovich – DSc (Engineering), Professor, the Department of Energy Savings, Hydraulics and Heat Engineers. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aaandri@mail.ru

Lukashevich Alexey Gennadievich – PhD (Engineering), Head of the Laboratory for Modeling of Nonlinear Processes in Power Engineering. Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of NAS of Belarus (99, Akademika A. K. Krasina str., 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lag@sosny.bas-net.by

Поступила 02.04.2019

УДК 621.5:519.6

А. А. Андрижиевский¹, А. Г. Трифонов², Л. С. Карпович²¹Белорусский государственный технологический университет²Объединенный институт энергетических и ядерных исследований –
Сосны НАН Беларуси**ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ ПАРОЖИДКОСТНОГО ПОТОКА В КОНТУРЕ
С ЕСТЕСТВЕННОЙ ЦИРКУЛЯЦИЕЙ СИСТЕМЫ ПАССИВНОГО ОТВОДА
ОСТАТОЧНОГО ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ АЭС**

В рамках формализованных шаблонов программного пакета COMSOL Multiphysics выполнена адаптация применительно к описанию структуры парожидкостных потоков разработанного ранее модельного аналога системы пассивного отвода тепла (СПОТ) от защитной оболочки АЭС.

Представленная в [1] замкнутая система уравнений сохранения дополнена уравнением количества движения для двухфазной смеси в каналах трубчатого теплообменника СПОТ в допущениях модели гомогенного двухфазного потока (модель смешения). В рамках выполненных вычислительных экспериментов решалась нестационарная задача на установление.

В результате проведения данного исследования получены характеристики структуры двухфазных потоков в контуре охлаждения СПОТ АЭС и, в частности, динамики формирования и течения пленки конденсата при спутном и противоточном движении пара. Определены временные интервалы возникновения волнового характера течения конденсата в вертикальных каналах теплообменных устройств вследствие межфазных взаимодействий.

Представленный в работе модельный аналог процессов тепломассопереноса в системах пассивного отвода тепла от защитной оболочки АЭС и результаты данного исследования могут быть использованы для проведения анализа безопасности работы белорусской АЭС.

Ключевые слова: аварийные выбросы АЭС, процессы переноса, моделирование, вычислительный шаблон.

A. A. Andrizhievsky¹, A. G. Trifonov², L. S. Kulik²¹Belarusian State Technological University²Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of NAS of Belarus**IMITATING MODELLING OF STRUCTURE AND DYNAMIC PARAMETERS
OF THE STEAM LIQUID STREAM IN THE CONTOUR WITH NATURAL
CIRCULATION OF PASSIVE TAP OF THE RESIDUAL THERMAL EMISSION NPP**

In the framework of formal templates software package COMSOL Multiphysics performed adaptation in relation to the description of the steam liquid streams structure previously developed model analog passive heat removal system from containment NPP.

Presented in [1] a closed system of equations equation is complemented by conservation of momentum for a two-phase mixture in the canals of the lower tubular heat exchanger of the passive heat removal system NPP in assumptions model homogeneous two-phase flow. Within the framework of computational experiments performed solved problem on non-stationary setting.

As a result of carrying out of the given research structure characteristics a two-phase streams in a contour of cooling the SPOT of the atomic power station and, in particular, dynamics of formation and a current of a film of a condensate are received at passing and counter flow movement of steam. Time intervals of occurrence of wave character of a current of a condensate in vertical channels of heat-exchange devices as result of interphase interactions are defined

Submitted work model of heat and mass transfer processes in analog systems, passive heat removal from the containment of nuclear power plants and the results of this study can be used to perform a security analysis of the work of the Belarusian nuclear power plant.

Key words: Emergency emissions of NPP, transfer processes; modeling, computing template.

Введение. Исследование пассивных систем с естественным охлаждением требует совместного моделирования следующих нестационарных процессов: конденсации пара из парогазовой смеси на внешней теплообменной поверх-

ности; режимов кипения на внутренних поверхностях трубных пучков теплообменников с возможным возникновением режима пленочного кипения; перемешивания охлаждающей воды и испарения в баке-охладителе (БАОТ) при

отводе тепла от парогазовой смеси теплообменника-конденсатора; устойчивости работы контура охлаждения системы пассивного отвода остаточного тепловыделения (СПОТ) АЭС. Кроме того, при построении замкнутых физических и математических моделей описания процессов переноса в элементах СПОТ АЭС возникает необходимость задания условий сопряжения отдельных фаз, т. е. необходимость описания механизмов переноса массы и теплоты через межфазную границу. При этом следует рассматривать два вида условий сопряжения: на свободной границе и при относительном (спутном или протivotочном) движении фаз.

Основная часть.

Модель описания межфазного процессов переноса в контуре охлаждения СПОТ АЭС. В данном исследовании в качестве базовой имитационной модели использовалась система уравнений сохранения для парокапельной смеси в допущениях модели гомогенного двухфазного потока (модель смешения).

В связи с этим представленная в [1] базовая замкнутая система уравнений сохранения дополнена уравнением количества движения для двухфазной смеси в каналах нижнего трубчатого теплообменника СПОТ в допущениях модели гомогенного двухфазного потока (модель смешения):

$$\rho u_t + \rho(u \nabla)u = -\nabla p - \nabla(\rho c_d(1 - c_d)u_{slip}u_{slip}) + \nabla \tau_{Gm} + \rho g + F,$$

где u – скорость; ρ – плотность; p – давление; c_d – массовая доля дисперсной фазы; u_{slip} – скорость скольжения между фазами; τ_{Gm} – суммарные вязкостные и турбулентные напряжения; g – гравитационное ускорение; F – внешняя объемная сила. Параметры смеси определяются через объемные доли непрерывной и дисперсной фаз.

Соотношение между скоростями жидкой и паровой фаз будет определяться как

$$u_d - u_c = u_{cd} = u_{slip} - \frac{D_{md}}{(1 - c_d)\varphi_d} \nabla \varphi_d,$$

где u_{slip} определяется как скорость скольжения фаз; D_{md} – коэффициент турбулентной диффузии, учитывающий внешнюю диффузию вследствие турбулентных вихрей.

В данном приближении плотности отдельных фаз, ρ_c и ρ_d принимаются постоянными и, следовательно, уравнение неразрывности для смеси будет иметь вид

$$(\rho_c - \rho_d)[\nabla \varphi_d((1 - c_d)u_{slip} - D_m \nabla \varphi_d) + \frac{m_{dc}}{\rho_d} + \rho_c \nabla u] = 0.$$

Суммарный тепловой поток вследствие испарения с поверхности БАОТ в приближении метода приведенной пленки вблизи поверхности определялся, как и прежде, согласно представлений работы [2] по соотношению

$$q_{sum} = \frac{Nu}{L} \left[\lambda_{mix} (T_{sf} - T_\infty) + D'' \rho_{mix} \kappa \ln \left(\frac{(m_{mix}(1 - c''))_\infty}{(m_{mix}(1 - c''))_{sf}} \right) \right],$$

где Nu – число Нуссельта; L – характерный линейный масштаб процессов у поверхности; λ_{mix} – коэффициент теплопроводности паровоздушной смеси; T_{sf} – температура насыщения (у поверхности); T_∞ – температура на удалении от поверхности; D'' – коэффициент турбулентной диффузии пара в воздухе; ρ_{mix} – плотность паровоздушной смеси; κ – скрытая теплота парообразования; m_{mix} – масса паровоздушной смеси; c'' – концентрация пара над зеркалом испарения в баке аварийного отвода тепла (БАОТ).

Результаты исследования. Объектом имитационного моделирования являлся охлаждающий контур с естественной циркуляцией, включающий гладкий трубный пучок парогенератора, и размещенный в БАОТ многосекционный теплообменник-конденсатор [3].

На рис. 1 представлена геометрия расчетной области контура охлаждения СПОТ АЭС с естественной циркуляцией.

При проведении тестовых вычислительных экспериментов посредством разработанных на основе программного пакета COMSOL Multiphysics формализованных вычислительных шаблонов решалась нестационарная задача на установление.

Полученные в данном исследовании результаты иллюстрируются рис. 2–4.

На рис. 2 показано «установление» профиля концентраций дисперсной фазы (конденсата) по высоте подъемной линии охладителя во временном диапазоне от 0 до 80 с (задача на установление).

Как следует из рис. 2, при установлении квазистационарного профиля концентрации конденсата с течением времени появляются локальные максимумы концентраций.

Объясняется это тем, что капельки конденсата, стекающие вниз, со временем образуют единый фронт – волну.

На рис. 3, 4 представлены профили скоростей двухфазной смеси в элементах контура охлаждения СПОТ АЭС.

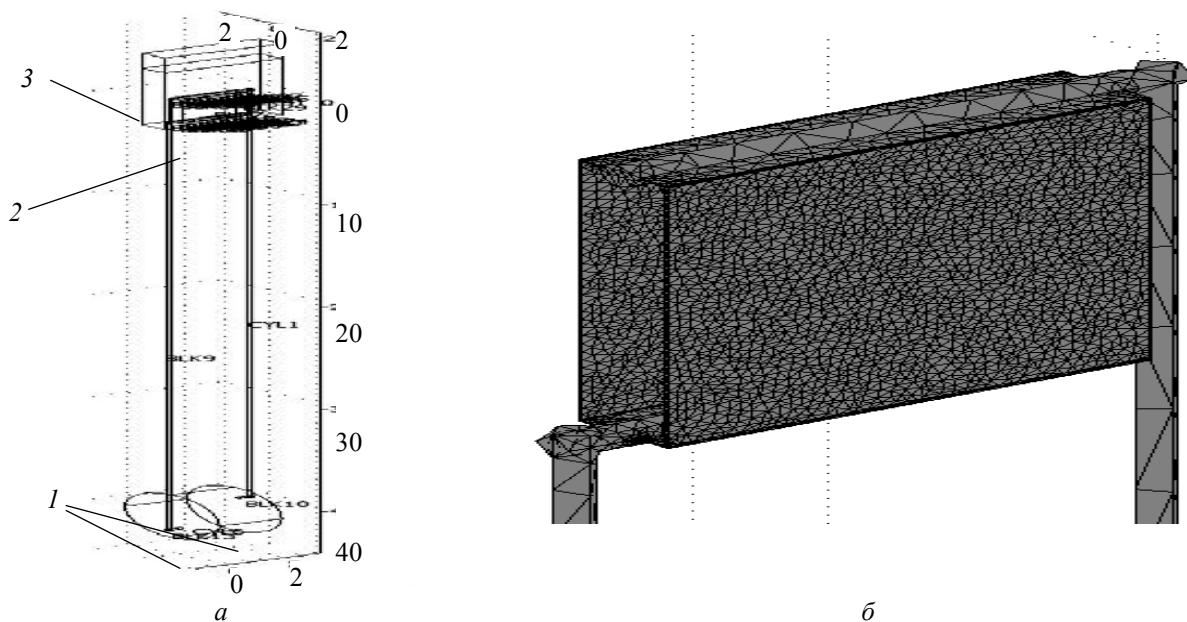


Рис. 1. Геометрия обобщенной имитационной модели контура охлаждения СПОТ АЭС с естественной циркуляцией:

a – контур охлаждения (40×4 м):

1 – парогенератор; 2 – теплообменник-конденсатор; 3 – БАОТ;

б – теплообменник-конденсатор с разбиением на расчетные ячейки по методу конечных элементов

Вихревой характер представленных на рис. 3, *a* изолиний тока двухфазной смеси в парогенераторе связан с конструктивным исполнением подводящих и отводящих трубопроводов. Данное решение, приводящее к закрутке потока, способствует увеличению времени пребывания и скорости рабочего тела в парогенераторе и, соответственно, интенсификации теплообменного процесса между защитной оболочкой АЭС и парогенератором.

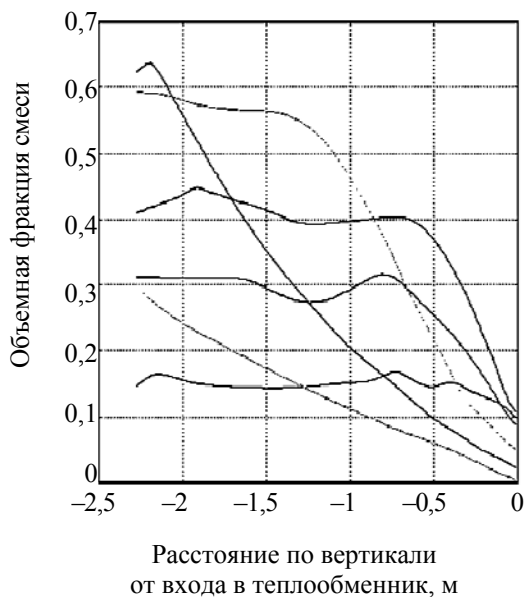


Рис. 2. Изменение содержания конденсата по высоте подъемной линии охладителя в моменты времени от 0 до 80 с

На рис. 3, *б* представлен профиль скорости конденсата в теплообменнике-конденсаторе в момент времени 80 с.

Как видно из графика, данный профиль имеет вид затухающих колебаний, что связано с формированием вертикальной, стекающей в нижнюю часть теплообменника-конденсатора пленки конденсата. По мере противоточного пару продвижения конденсата вниз формируется устойчивый волновой фронт, что и приводит к сглаживанию амплитуды колебаний пристеночной пленки конденсата. Данный характер процессов переноса в теплообменнике-конденсаторе свидетельствует об устойчивости его режимных параметров.

На рис. 4 представлено изменение скорости двухфазной смеси в соединительных трубопроводах – трубопроводе конденсата (опускная линия) и трубопроводе пара (подъемная линия).

Характер течения двухфазной смеси в данных элементах контура охлаждения СПОТ АЭС определяется характером описанных выше процессов переноса в теплообменных элементах данного контура с естественной циркуляцией.

Как следует из результатов исследования, в условиях проведения вычислительных экспериментов, а также при принятых условиях сопряжения как элементов контура охлаждения СПОТ АЭС, так и межфазных взаимодействий динамическая нестабильность работы данного контура охлаждения не возникала.

Вместе с тем данный вывод требует подтверждения в более широком диапазоне изменения параметров СПОТ АЭС.

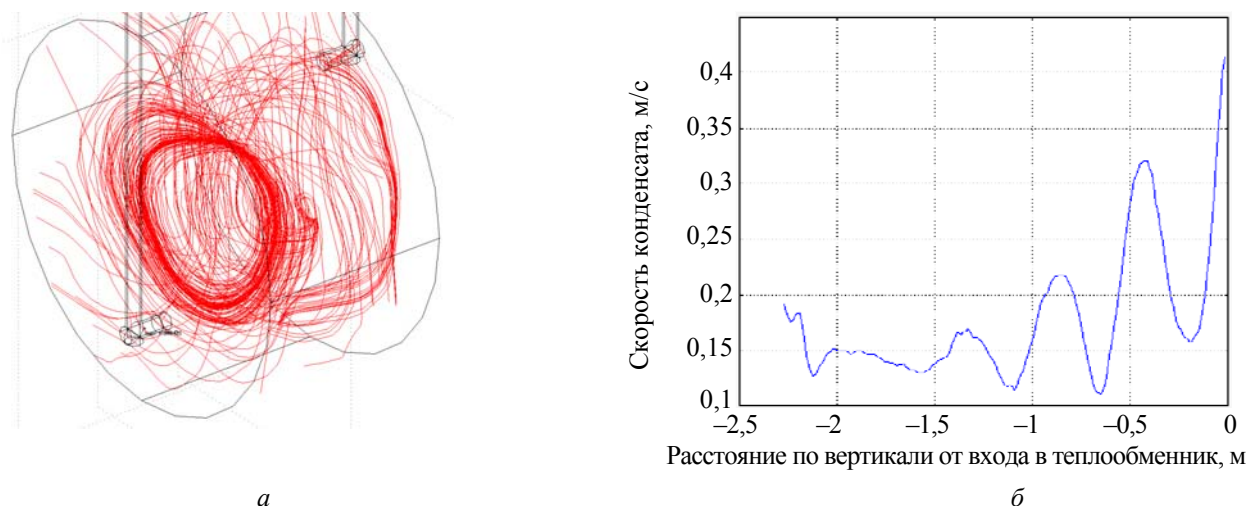


Рис. 3. Скорости двухфазной смеси в теплообменных элементах охладительного контура СПОТ АЭС
 а – изолинии тока двухфазной смеси в парогенераторе;
 б – профиль скорости конденсата в теплообменнике-конденсаторе в момент времени 80 с

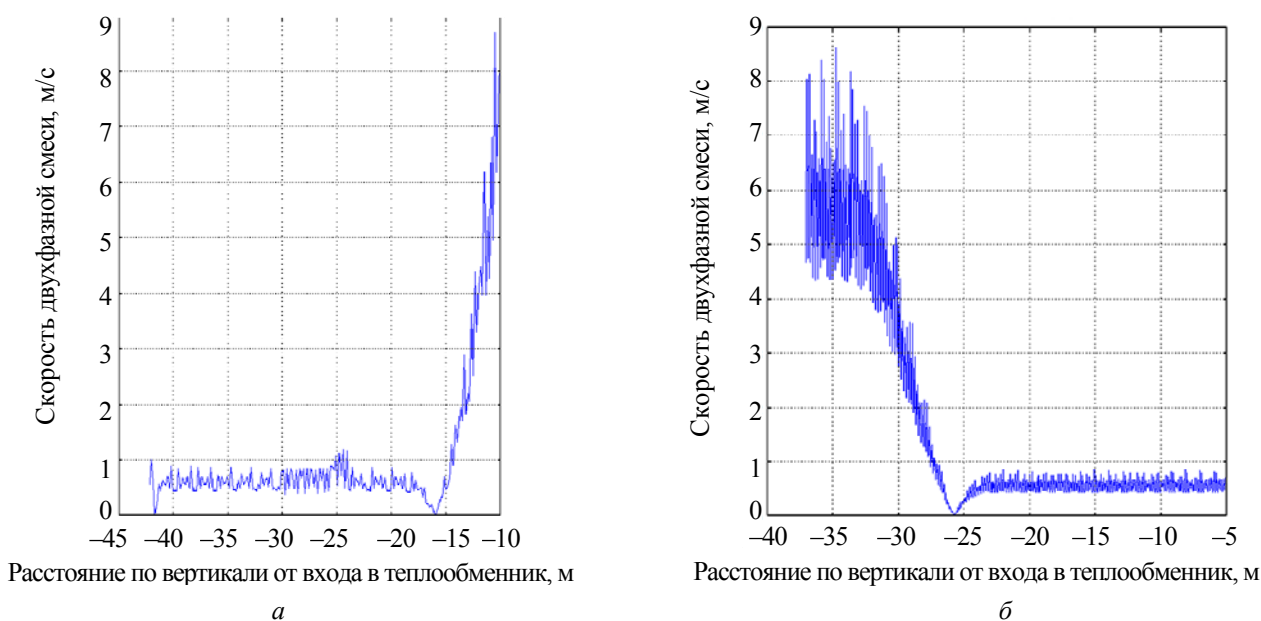


Рис. 4. Скорости двухфазной смеси в соединительных трубопроводах:
 а – изменение скорости двухфазной смеси в трубопроводе конденсата (опускная линия);
 б – изменение скорости двухфазной смеси в трубопроводе пара (подъемная линия)

Заключение. В результате проведения данного исследования получены характеристики структуры паракапельных потоков в контуре охлаждения СПОТ АЭС и, в частности, динамики образования и течения пленки конденсата при спутном и противоточном движении пара.

Определены временные интервалы возникновения волнового характера течения конденсата вследствие межфазного взаимодействия дисперсной и непрерывной (паровой) фаз.

Выполнен анализ возможного снижения эффективности отвода остаточного тепловыделения посредством СПОТ АЭС в аварийных ситуациях вследствие возникновения динами-

ческой неустойчивости работы теплообменных элементов рассматриваемого охладительного контура. Данное динамическое явление вызывает особый интерес, так как может являться причиной динамической неустойчивости охладительного контура в целом. В представленном исследовании подобная динамическая неустойчивость не возникла.

Вместе с тем, как отмечалось выше, данный вывод требует дополнительного подтверждения в широком диапазоне параметров с учетом всех сопряженных элементов СПОТ АЭС.

По результатам исследования можно сделать общий вывод о принципиальной возможности осуществления естественной конвекции в

охладителе́нном контуре СПОТ АЭС при заданных параметрах отвода остаточного тепловыделения в аварийных режимах.

В заключение следует отметить, что разрабатываемый пространственный модельный ана-

лог процессов тепломассопереноса в системах пассивного отвода тепла СПОТ АЭС и результаты данного исследования могут быть использованы для проведения анализа безопасности работы Белорусской АЭС.

Литература

1. Андрижиевский А. А., Трифонов А. Г., Кулик Л. С. Моделирование пассивной системы отвода тепла от защитной оболочки АЭС в режиме термоконвекции // Труды БГТУ. 2015. № 3: Химия и технология неорганич. в-в. С. 140–144.
2. Андрижиевский А. А., Михалеви́ч А. А., Трифонов А. Г. Моделирование термоконвективных течений в динамических газожидкостных слоях водных охладителей // Доклады Академии наук Беларуси. 1995. Т. 39, № 3: Технические науки. С. 109–113.
3. ЛАЭС II: обоснование пассивных систем безопасности / В. В. Безлепки́н [и др.] // РОСЭНЕРГОАТОМ, 2008. № 2. С. 18–23.

References

1. Andrizhievsky A. A., Trifonov A. G., Kulik L. S. Simulation of passive heat removing from containment by thermoconvection. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 3: *Chemistry and Technology of Inorganic Substances*, pp. 140–144 (In Russian).
2. Andrizhievsky A. A., Mikhalevich A. A., Trifonov A. G. Modelling of thermal convective currents in gas-fluid dynamic layers of water cooler. *Doclady Akademii nauk Belarusi* [Reports of Academy of Sciences of Belarus], 1995, vol. 39, no. 3: Technical Science, pp. 109–113 (In Russian).
3. Bezlepkin V. V., Semashko S. E., Sidorov V. G., Ivkov I. M. LNPP II: support of passive safety systems. *ROSENERGOATOM* [ROSENERGOATOM], 2008, no. 2, pp. 18–23 (In Russian).

Информация об авторах

Андрижиевский Анатолий Альгертович – доктор технических наук, профессор кафедры энергосбережения, гидравлики и теплотехники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: aaandri@mail.ru

Трифонов Александр Георгиевич – доктор технических наук, зам. генерального директора. Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси (220109, г. Минск, ул. Академика А. К. Красина, 99, Республика Беларусь). E-mail: tral@list.ru

Карпович Лилия Сергеевна – младший научный сотрудник. Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси (220109, г. Минск, ул. Академика А. К. Красина, 99, Республика Беларусь). E-mail: knopka.lija@mail.ru

Information about the authors

Andrizhievsky Anatoly Algertovich – DSc (Engineering), Professor, the Department of Energy Savings, Hydraulics and Heat Engineers. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aaandri@mail.ru

Trifonov Alexander Georgiyevich – DSc (Engineering), Deputy Director-General. Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of NAS of Belarus (99, Akademika A. K. Krasina str., 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tral@list.ru

Karpovich Liliya Sergeyevna – Junior Researcher. Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of NAS of Belarus (99, Akademika A. K. Krasina str., 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: knopka.lija@mail.ru

Поступила 02.04.2019

УДК 621.577.6:536.24

В. И. Володин

Белорусский государственный технологический университет

**ОПТИМИЗАЦИЯ ИСПАРИТЕЛЕЙ
АЭРОТЕРМАЛЬНЫХ ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ**

Разработаны модель и компьютерная программа оптимизации параметров испарителей аэротермальных тепловых насосов при явных и неявных ограничениях. Минимизируемая функция цели для массы, габаритов или интенсивности теплообмена выражается в виде замкнутой системы уравнений, что адекватно описывает процессы теплообмена и гидравлических потерь.

Представлены результаты оптимизационных расчетов, показывающие, что оптимальные параметры аппаратов зависят от выбранного показателя для поиска экстремума функции цели, типа поверхности теплообмена, условий эксплуатации и накладываемых ограничений. Получено, что вблизи минимума целевой функции оптимальные параметры, как правило, имеют небольшой градиент, позволяющий варьировать ими при проектировании. Представленная методика и вычислительная программа позволяют разработать оптимальную конструкцию испарителей, с учетом предъявляемых к ней требований.

Ключевые слова: аэротермальный тепловой насос, испаритель, оптимизация, функция цели, потеря давления, режимные параметры, конструктивные параметры, хладагент.

V. I. Volodin

Belarusian State Technological University

OPTIMIZATION OF EVAPORATORS OF AEROTHERMAL HEAT PUMPS

A model and a computer program have been developed for optimizing the parameters of aerothermal heat pump evaporators with explicit and implicit restrictions. The minimized objective function for mass, size or intensity of heat transfer is expressed as a closed system of equations that adequately describes heat transfer processes and hydraulic losses.

The results of optimization calculations are presented, showing that the optimal parameters of the apparatus depend on the selected indicator for searching for the extremum of the objective function, the type of heat exchange surface, the operating conditions and the restrictions imposed. It is found that near the minimum of the objective function, the optimal parameters, as a rule, have a small gradient that allows them to vary in design. The presented method and computational program allow to develop the optimum design of evaporators, taking into account the requirements to it.

Key words: aerothermal heat pump, evaporator, optimization, goal function, pressure loss, operating parameters, design parameters, refrigerant.

Введение. Тепловые насосы успешно применяются в химических и нефтехимических производствах, системах теплоснабжения зданий, холодильной технике [1–3].

Широкое распространение получили аэротермальные тепловые насосы (АТН), которые предпочтительнее геотермальных из-за нулевых затрат на земляные работы и экономической эффективности [4]. АТН – это система теплоснабжения и охлаждения, которая передает теплоту от возобновляемого источника энергии атмосферного воздуха потребителю или наоборот. Эти системы представляют собой низкоуглеродистую альтернативу обычным котлам на органическом топливе. В реальных условиях АТН в среднем может выдавать в три раза больше тепла по сравнению с потребляемой электрической энергией. Они могут использоваться как отдельная система или как эффектив-

ный способ дополнения к существующей традиционной системе теплоснабжения.

Непрерывный технологический прогресс позволил разработать серию АТН воздух-вода с регулированием мощности, что повышает их энергетическую эффективность при низких температурах воздуха [5, 6]. Они могут нагревать воду до 58°C и продолжать работать, даже когда наружная температура воздуха опускается до –20°C. Если тепловой насос не производит достаточно тепла для потребителя, блок управления включает встроенный погружной электронагреватель или дополнительный источник энергии, например, газовый или твердо-топливный котел.

Благоприятная нормативно-правовая база в области тарифов на электроэнергию для нужд отопления и горячего водоснабжения положительно скажется на внедрении тепловых насо-

сов в Беларуси, включая аэротермальные. С 2019 года тариф на электроэнергию для данных потребителей снижен в три раза [7].

Основным устройством АТН, которое определяет параметры теплового насоса в зависимости от климата, является испаритель. В связи с этим в данной статье рассматривается вопрос выбора оптимальной поверхности теплообмена испарителя, удовлетворяющей требуемым условиям оптимальности и технологическим условиям изготовления с учетом климатических условий Беларуси.

На ранней стадии проектирования воздушных испарителей важно выбрать оптимальное соотношение между конструктивными и режимными параметрами в соответствии с накладываемыми ограничениями.

Имеющиеся методы оптимизационных расчетов испарителей и их элементов с ребристой поверхностью теплообмена позволяют решать лишь частные задачи. Кратко их можно классифицировать по следующим основным признакам: методы, косвенно учитывающие перенос тепла в аппарате и пригодные для оптимизации единичных ребер [8] или системы ребер с базовой поверхностью [9]; методы, непосредственно учитывающие перенос тепла и импульса в теплообменниках, когда целевая функция имеет аналитическое выражение [10] или получается на основе метода статистического планирования эксперимента [11]. С учетом начальной постановки задачи, перечисленные подходы имеют ограниченные возможности.

Наиболее перспективен путь обобщенной оптимизации испарителей АТН, когда целевая функция выражается в виде замкнутой системы уравнений, которая достоверно описывает процессы переноса в аппарате в широком диапазоне изменения параметров [12]. Такой подход принят в настоящей работе. Это позволяет рассмотреть такие вопросы, как влияние на оптимальные параметры функции цели: тип поверхности теплообмена, конструктивные и режимные факторы с учетом ограничений. Исследуемые испарители включают трубчатые ребристые поверхности теплообмена.

Цель оптимизации испарителя определяется решаемой задачей применительно к конкретному аппарату с учетом его назначения и влияния на функционирование системы, в которой он эксплуатируется. В качестве цели оптимизации может выступать минимизация стоимости, массы или габаритов теплообменника, максимальная энергетическая или тепловая эффективность. Возможно использование комплексных параметров с учетом веса отдельных целевых составляющих. При этом в качестве показателя оптимальности целевой функции могут высту-

пать как отдельные параметры (стоимость, масса, объем, потеря давления или мощность на прокачку теплоносителя, коэффициент теплопередачи), так и комбинированные. В качестве комбинированных параметров наиболее часто используется одна из модификаций числа Кирпичева ($E = Q / N$) в виде отношения теплового потока аппарата Q к затрачиваемой мощности N на прокачку теплоносителей. Также широко применяется показатель компактности ($\Pi = F / V$) в виде отношения площади поверхности теплообмена F к объему V аппарата. Могут применяться и другие комбинированные показатели. Например, компактность оценивается в виде отношения теплового потока к объему теплообменника (Q / V), металлоемкость – в виде отношения теплового потока к массе аппарата (Q / M). Использование стоимостных показателей в современных экономических условиях не обеспечит получение достоверных данных [13].

В настоящей работе в качестве функции цели используются абсолютные показатели оптимальности теплообменников: объем, масса и коэффициент теплопередачи, характеризующие компактность, металлоемкость и тепловую эффективность.

Основная часть. Численный анализ работы оптимизируемого испарителя, с ребристой поверхностью теплообмена из биметаллических труб с винтовым оребрением, проводится с использованием разработанного интегрального метода теплогидравлического расчета [14]. В качестве основных замыкающих зависимостей для расчета теплоотдачи и сопротивления со стороны воздуха приняты данные ЦКТИ [15]. Со стороны хладагента для расчета теплоотдачи принят метод Чена [16]. При определении потери давления используется гомогенная модель с учетом местных сопротивлений – аппроксимация метода ЦКТИ [15].

В качестве функции цели при оптимизации испарителя в данной работе используются абсолютные показатели оптимальности: объем, масса и коэффициент теплопередачи, характеризующие компактность, металлоемкость и тепловую эффективность. Разработанная методика реализована в виде компьютерной программы EvaporatorASHP в среде Matlab.

Для поиска минимума функции цели применяется стандартная функция $fmincon(...)$, которая вычисляет оптимальный вектор x , минимизирующий величину скалярной функции $f(x)$ многих переменных $x = (x_1, x_2, \dots, x_N)$. $fmincon$ использует метод последовательного квадратичного программирования (SQP) [17]. В данном методе на каждой итерации решается подзадача квадратичного программирования (QP).

SQP метод является одним из самых современных методов в области нелинейного программирования. Шитковский [18] успешно реализовал и провел тестовые расчеты по данной версии оптимизации и получил всестороннее превосходство, по сравнению с другими тестовыми методами, в части эффективности, точности и процента успешного решения задачи для большого числа тестовых задач [19].

Минимум целевой функции $\min f(x)$ находится при нелинейных ограничениях

$$c(x) \leq 0, \quad (1)$$

$$lb \leq x \leq ub. \quad (2)$$

В нашем случае используется функция вида

$$x = \text{fmincon}(\text{fun}, x0, [], [], [], [], lb, ub, \text{@ogranicheniya}, \text{options}), \quad (3)$$

где fun – показатель оптимизации, находится из решения системы уравнений расчета теплообменника; $x0$ – начальная координата поиска; lb и ub – нижняя и верхняя граница оптимизируемых параметров; @ogranicheniya – учитывает нелинейные ограничения на потерю давления; options – возвращает оптимальные данные.

Базовая поверхность теплообмена исследуемого испарителя состоит из биметаллических ребристых труб с поперечными круглыми винтовыми ребрами, изготовленных методом холодной прокатки, и включает внутреннюю стальную трубу с внешним диаметром и толщиной стенки $d_b \times \Delta_b = 12 \times 1$ мм и наружную ребристую алюминиевую трубу $d_n \times \Delta_n = 15 \times 1,5$ мм, несущую ребра. В процессе оптимизации находится минимум целевой функции $x = \min f(h, \delta, t)$ при следующих ограничениях в базовом варианте:

$$\begin{aligned} 6 \leq h \leq d_n, \text{ мм}; \\ 0,3 \leq \delta \leq 2 \text{ мм}; \\ 3 \leq t \leq 10 \text{ мм}; \\ \Delta p_b \leq 100 \text{ Па}; \\ \Delta p_R \leq 50 \text{ кПа}, \end{aligned} \quad (4)$$

где h – высота ребра; δ – толщина ребра; t – шаг оребрения; p_b – потеря давления со стороны воздуха; p_R – потеря давления со стороны хладагента.

Биметаллические ребристые трубы в пучке расположены горизонтально в шахматном порядке по вершине равностороннего треугольника с поперечным и диагональным шагами, равными текущему диаметру ребер $S_1 = S_2 = d_p = d_n + 2h$, и объединены в змеевики гладкотрубными калачами. Вынужденный поток воздуха проходит через ребристые участки

труб с набегающей скоростью 3 м/с. Теплоотдачей от калачей пренебрегаем. Испаритель состоит из 96 труб с числом рядов по ходу воздуха – 8, число труб в одном ряду – 12 [14].

Ниже представлены результаты оптимизации воздушного испарителя АТН с тепловым потоком 10 кВт. В процессе оптимизации испарителя рассматривалось влияние следующих факторов: климатических особенностей эксплуатации тепловых насосов; свойств рабочих веществ R22, R134a и R410A; ограничений на потерю давления; начального значения координаты оптимизируемого параметра при поиске экстремума целевой функции; параметров оптимизируемой поверхности теплообмена, несущей ребра. Основным хладагентом является R410A.

Параметры со стороны хладагента определялись предварительно на основе анализа цикла теплового насоса при заданной средней температуре воздуха периодов со среднесуточной температурой не выше 0°C, равной на входе в испаритель –4,6°C, характерной для Минска [20]. Температурный напор на входе в испаритель составляет 10°C, что характерно для воздушных теплообменников. Для напольного отопления и горячего водоснабжения температура насыщенного хладагента на выходе конденсатора соответственно составляет 40 и 55°C. Для первого случая параметры исследуемых хладагентов приведены в табл. 1, включая массовое расходное паросодержание x и коэффициент преобразования ϕ теплового насоса.

Таблица 1

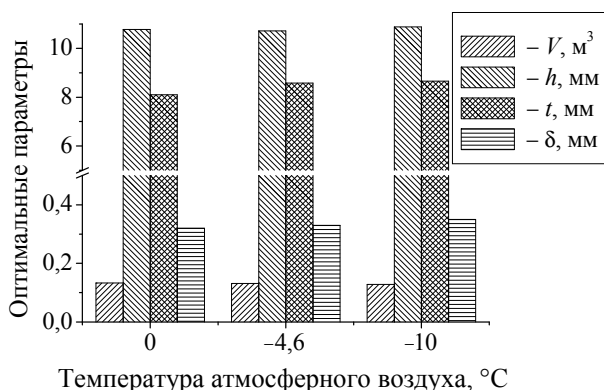
Параметры хладагентов на входе в испаритель и эффективность теплового насоса

Хладагент	p_R , МПа	t_R , °C	x	G_R , кг/с	ϕ
R22	0,301	–14,6	0,32	0,067	3,39
R134a	0,167	–14,6	0,37	0,076	3,51
R410A	0,491	–14,6	0,38	0,066	3,34

В процессе численного анализа для сухого насыщенного пара на выходе испарителя, на основе модифицированного метода расчета [14] определяется длина ребристых труб в пучке.

Получено, что для периодов со средней суточной температурой воздуха не выше 0°C и температурой обеспеченностью 0,94 для холодного времени года, оптимальные параметры испарителя с биметаллическими ребристыми трубами, при постоянном тепловом потоке, температурном напоре на входе и ограничении на потерю давления, не зависят от температуры атмосферного воздуха и могут достигаться при

различных сочетаниях конструктивных параметров с отклонением от минимального массогаритного показателя не более 5% (рис. 1).



Температура атмосферного воздуха, °C

Рис. 1. Влияние температуры воздуха на оптимальные конструктивные параметры испарителя

Однако при снижении температуры атмосферного воздуха энергетическая эффективность теплового насоса падает. Например, в системе горячего водоснабжения коэффициент преобразования теплового насоса с хладагентом R410A при уменьшении температуры воздуха с -10 до -20 °C изменяется с 2,67 до 2,31.

Данный результат позволяет наладить производство испарителей с оптимальной биметаллической ребристой поверхностью теплообмена с учетом технологических ограничений и допусков при их производстве, и климатических особенностей эксплуатации для широкого спектра применения в системах теплонасосного теплоснабжения.

Результаты оптимизации параметров оребрения поверхности теплообмена для различных хладагентов и показателей оптимальности даны в табл. 2 при $\Delta p_b \leq 100$ Па.

Из табл. 2 видно, что если в качестве функции цели выступают масса или коэффициент теплопередачи, то, независимо от хладагента,

оптимальная высота ребра стремится к максимально допустимой 15 мм, а толщина ребра – к минимальному значению 0,3 мм. Шаг оребрения находится внутри области допустимых значений ближе к нижней границе 3 мм, который, как и толщина ребра, стремится к минимальному значению. Это соответствует наибольшему коэффициенту оребрения.

В случае минимизации объема испарителя оптимальный шаг и высота ребер находятся внутри области допустимых значений независимо от хладагента. Толщина ребер во всех случаях близка к минимально допустимому значению 0,3 мм.

Минимальный объем испарителя достигается за счет снижения высоты ребра, что приводит к уменьшению его глубины и высоты при одновременном увеличении длины ребристых участков труб в пучке. При этом с учетом ограничений на потерю давления со стороны воздуха шаг оребрения увеличивается и составляет большую величину, чем при минимизации массы испарителя.

Наилучшие показатели испарителя соответствуют хладагенту R134a, что связано с особенностями его физических свойств.

На рис. 2 показана поверхность и ее проекция при оптимизации массы испарителя. Зависимость массы от высоты и шага ребер носит экстремальный характер с минимумом 56,9 кг при шаге оребрения в окрестности 4 мм и высоте ребра 9–10 мм. Оптимальные значения переменных находятся внутри области допустимых значений.

Изменения величины рассматриваемой функции цели в окрестности ее минимума незначительны, поэтому высоту ребер и шаг оребрения, которые отклоняются от оптимальных на несколько процентов, можно рекомендовать для проектирования испарителей, гарантируя минимум массы или объема теплообменной поверхности.

Таблица 2

Влияние рабочего вещества и целевой функции на оптимальные параметры оребрения испарителя

Хладагент	Функция цели		Оптимальные параметры			Δp_b , Па	ϕ	k , Вт/(м²·°C)
	Размерность	Значение	h , мм	t , мм	δ , мм			
R22	M , кг	63,23	14,79	4,60	0,30	100,0	13,90	422,7
	V , м³	0,140	10,80	8,69	0,33	99,9	5,33	304,9
	k , Вт/(м²·°C)	427,3	15,00	4,51	0,30	100,0	14,45	427,3
R134a	M , кг	59,20	14,95	4,46	0,30	99,6	14,53	475,2
	V , м³	0,129	13,54	5,20	0,31	99,9	11,02	436,7
	k , Вт/(м²·°C)	478,4	15,00	4,39	0,30	100,0	14,81	478,4
R410A	M , кг	61,48	15,00	4,51	0,30	100,0	14,45	475,1
	V , м³	0,139	10,78	8,66	0,32	100,0	5,33	328,1
	k , Вт/(м²·°C)	475,1	15,00	4,51	0,30	100,0	14,45	475,1

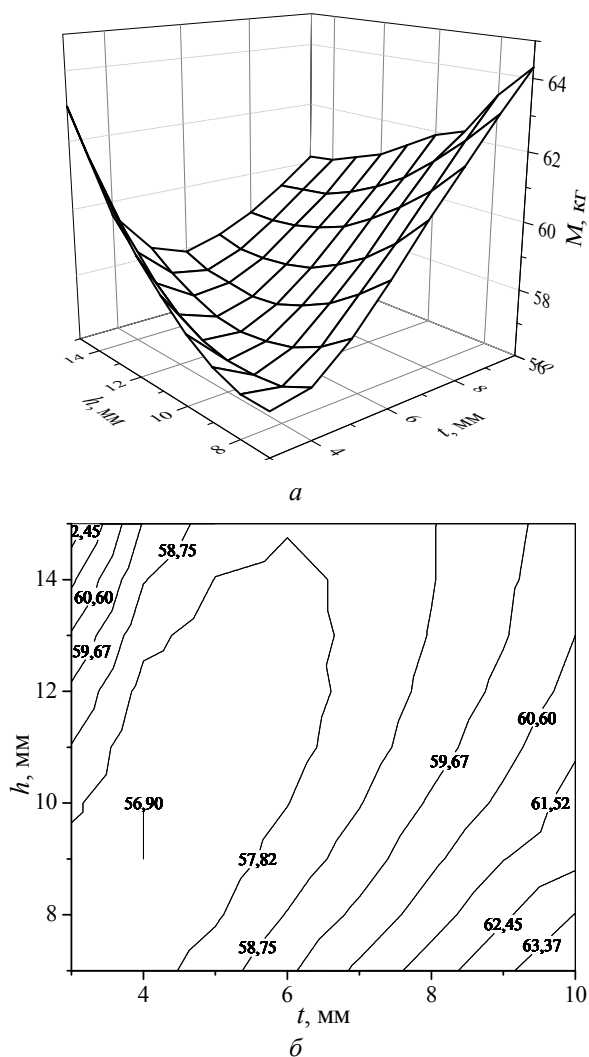


Рис. 2. Поверхность изменения массы испарителя (а) и ее проекция на плоскость (б) в зависимости от изменения высоты и шага ребер

Исследовалось влияние начального шага оребрения и высоты ребра при оптимизации по показателю минимального объема испарителя. В качестве начального шага брались значения 3, 4, 6, 8 и 10 мм, т. е. рассматривалась вся область допустимых значений. Результаты вычислительного эксперимента показывают, что изменение начального шага ребер при минимизации объема испарителя приводит к отличающемуся сочетанию оптимальных параметров оребрения. При этом значение целевой функции V от среднего значения отличается до 10%. Кроме того данный результат говорит о том, что используемый метод оптимизации позволяет находить локальный экстремум. Поэтому для нахождения глобального экстремума целесообразно проводить процедуру оптимизации несколько раз, изменяя координаты начальной точки поиска. Изменение целевой функции вблизи глобального минимума носит пологий характер.

Исследовалось влияние начальной высоты ребра со значениями 6,0, 8,5, 11, 12, 13 и 15 мм, т. е. во всей области допустимых значений. Как и в случае с шагом ребер, при изменении начального значения высоты ребра при поиске минимума объема испарителя имеются локальные минимумы его объема, отличающиеся от его среднего оптимального значения на 8,4%.

Наличие локальных минимумов функции цели при различных сочетаниях оптимальных параметров оребрения и изменении функции цели до 10% позволяет более гибко подходить к изготовлению ребристых поверхностей теплообмена с учетом технологических ограничений и допусков, а также к компоновке испарителя.

Результаты вычислительного эксперимента по влиянию ограничений на потерю давления со стороны воздуха при минимизации габарита и массы испарителя даны на рис. 3 и 4.

Из рис. 3 видно, что ограничения на потерю давления оказывают существенное влияние на оптимальные значения параметров оребрения при минимизации объема. Более жесткие ограничения ($\Delta p_v = 50$ Па) приводят к тому, что свободное межтрубное пространство в вертикальном сечении, перпендикулярном потоку воздуха, должно иметь максимальное значение для его прохода. Это приводит к тому, что оптимальная высота и шаг труб находятся на верхней границе допустимых значений, когда $h = 15$ мм и $t = 10$ мм, а толщина ребра – на нижней границе допустимых значений, равной 0,3 мм.

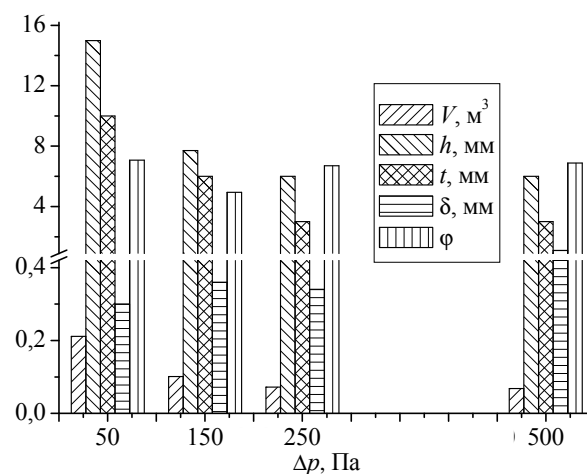


Рис. 3. Влияние потери давления со стороны воздуха на оптимальный объем испарителя

При увеличении верхней границы ограничения на потерю давления, т. е. когда оно становится менее жестким, оптимальные значения высоты и шага ребер стремятся к нижней границе допустимых значений, и начиная с

$\Delta p_v \geq 250$ Па они достигают при $h = 6$ мм и $t = 3$ мм. Толщина ребра напротив начинает увеличиваться, так как с ее ростом тепловая эффективность ребер также возрастает. При $\Delta p_v = 500$ Па оптимальная толщина ребра находится внутри области допустимых значений и равна 1,1 мм.

Оптимальное сочетание параметров оребрения при оптимизации габаритов испарителя приводит к тому, что коэффициент оребрения ϕ при минимальном $\Delta p_v = 50$ Па имеет максимальное значение 7,06. Затем он снижается при $\Delta p_v = 150$ Па до минимума 4,94. При дальнейшем уменьшении жесткости ограничения на потерю давления коэффициент оребрения за счет роста толщины ребра стремится к максимально допустимому значению.

Влияние ограничения на потерю давления, когда в качестве показателя оптимальности выступает материалоемкость испарителя, показано на рис. 4.

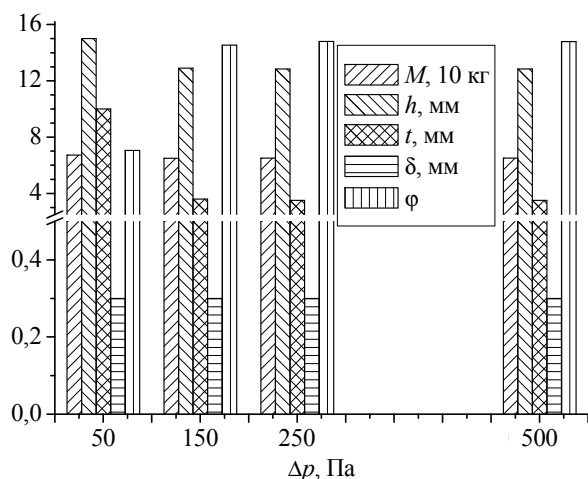


Рис. 4. Влияние потери давления со стороны воздуха на оптимальную массу испарителя

Влияние потери давления со стороны воздуха на металлоемкость испарителя незначительно в широком диапазоне ограничений $150 \text{ Па} \leq \Delta p_v \leq 500 \text{ Па}$. Отклонение от среднего значения массы испарителя в данном диапазоне составляет менее 0,03%. В этом диапазоне оптимальные значения высоты, шага и толщины ребер соответственно составляют ~12,8, 3,5 и 0,3 мм. При дальнейшем уменьшении предельного давления высота и шаг ребер стремятся к максимальным значениям. Оптимальная толщина во всех случаях соответствует минималь-

но допустимому значению 0,3 мм. Имеется граница работоспособности испарителя по расходу (скорости) воздуха при заданном тепловом потоке, когда допустимая потеря давления не должна быть меньше 75 Па.

Во всем диапазоне изменения $\Delta p_{v,\max}$ минимальная масса изменялась в 1,03 раза, что составляет незначительную величину. В то же время оптимальный объем в этом же диапазоне изменений предельных Δp_v изменяется в 3 раза, что требует тщательного подхода при проектировании испарителя.

Коэффициент оребрения в качестве универсального показателя оптимальности использовать нецелесообразно, так как его наибольшее значение не соответствует оптимуму функции цели. Это можно наблюдать по данным, приведенным на рис. 3 и 4.

Известно, что компактность трубчатых поверхностей теплообмена увеличивается с уменьшением их диаметра. Для исследуемого испарителя результаты вычислительного эксперимента подтверждают данную закономерность. Уменьшение диаметра внутренней стальной трубы биметаллической поверхности теплообмена в два раза с 16 до 8 мм приводит к уменьшению объема испарителя в 2,6 раза с одновременным уменьшением его массы в 1,9 раза. Поэтому, с учетом технологических возможностей изготовления испарителя, целесообразно использовать в качестве биметаллической поверхности теплообмена трубы с минимальным диаметром для прохода хладагента.

Заключение. На основе проведенного исследования можно сделать вывод, что оптимальные режимные и конструктивные параметры испарителей аэротермальных тепловых насосов не остаются постоянными при смене хладагента, изменении условий их работы и накладываемых ограничений. Однако вблизи минимума целевой функции оптимальные параметры, как правило, имеют небольшой градиент, позволяющий варьировать ими при проектировании. Представленная методика и вычислительная программа позволяют разработать оптимальную конструкцию испарителей АТН, адекватную предъявляемым к ней требованиям. Метод может быть модифицирован и распространен на поверхности теплообмена других типов путем дополнительного введения соответствующих замыкающих соотношений для расчета коэффициентов теплоотдачи и сопротивления или показателей эффективности.

Литература

1. Тепловые насосы в современной промышленности и коммунальной инфраструктуре. Информационно-методическое издание. М.: Перо, 2016. 204 с.
2. Янговский Е. И., Левин Л. А. Промышленные тепловые насосы. М.: Энергоатомиздат, 1989. 128 с.

3. Жидович И. С. Проектирование теплонасосных установок для отопления и горячего водоснабжения энергоэффективных жилых зданий. Минск: ООО «Поликraft», 2017. 128 с.
4. Air Source Heat Pump Market, By Region [Электронный ресурс]. URL: www.gminsights.com/industry-analysis/air-source-heat-pump-market (дата обращения: 07.12.2018).
5. Тепловые насосы воздух/вода. Н. Новгород: НГТУ, 2017. 32 с.
6. Окупаемость тепловых насосов – реалии 2018 года [Электронный ресурс]. URL: <https://hitachi-ukraine.com.ua/okupaemost-teplovykh-nasosov-reali.html> (дата обращения: 07.12.2018).
7. О расширении тарифной группы по использованию электроэнергии для целей отопления и горячего водоснабжения с 1 января // Энергоэффективность. 2019. № 1. С. 5.
8. Керн Д., Краус А. Развитие поверхности теплообмена. М.: Энергия, 1977. 464 с.
9. Володин В. И., Михалевич А. А. Об оптимальных параметрах оребрения теплообменников с воздушным охлаждением при граничных условиях третьего рода // Изв. АН БССР. Сер. физ.-энерг. наук. 1976. № 2. С. 106–111.
10. Kovarik M. Optimal heat exchanger // Trans.ASME. J.heat transfer. 1989. Vol. 111. No. 2. P. 287–293.
11. Бажан П. И., Каневец Г. Е., Селиверстов В. М. Справочник по теплообменным аппаратам. М.: Машиностроение, 1989. 368 с.
12. Володин В. И., Михалевич А. А. Оптимизация теплообменников воздушного охлаждения // Теплоэнергетика. 1994. № 8. С. 43–47.
13. Морозюк Л. И. Оптимизация теплообменных аппаратов холодильных машин методом минимизации производства энтропии // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2015. № 4/8. С. 42–48.
14. Володин В. И., Костеневич А. Е. Особенности теплового проектирования испарителей аэротермальных тепловых насосов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2018. № 2. С. 118–125.
15. Тепловой и гидравлический расчет теплообменного оборудования АЭС. Методические указания: РД 24.035.05-89. Введен 01.07.1990. Л.: НПО ЦКТИ, 1991. 211 с.
16. Теплопередача в двухфазном потоке / под ред. Д. Баттерворса и Г. Хьюитта. М.: Энергия, 1980. 328 с.
17. López C. P. Matlab optimization techniques. Boston: Springer, 2014. 292 p.
18. Schittkowski K. Numerical data fitting in dynamical systems. A practical introduction with applications and software. Boston: Springer, 2002. 396 p.
19. Трифонов А. Г. Оптимизация при наличии ограничений [Электронный ресурс]. URL: http://matlab.exponenta.ru/optimiz/book_1/15.php (дата обращения: 05.11.2018).
20. Строительная климатология: СНБ 2.04.02-2000. Введ. 01.07.01. Минск: Стройтехнорм, 2001. 37 с.

References

1. *Teplovyye nasosy v sovremennoy promyshlennosti i kommunal'noy infrastrukture. Informatsionno-metodicheskoye izdaniye* [Heat pumps in modern industry and communal infrastructure. Information-methodical edition]. Moscow, Pero Publ., 2016. 204 p.
2. Yantovskiy E. I., Levin L. A. *Promyshlennyye teplovyye nasosy* [Industrial heat pumps]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1989. 128 p.
3. Zhidovich I. S. *Proyektirovaniye teplonassosnykh ustanovok dlya otopleniya i goryachego vodosnabzheniya energoyeffektivnykh zhillykh zdaniy* [Design of heat pump installations for heating and hot water supply of energy-efficient residential buildings]. Minsk, Ltd Polikraft Publ., 2017. 128 p.
4. Air Source Heat Pump Market, By Region. Available at: www.gminsights.com/industry-analysis/air-source-heat-pump-market (accessed 07.12.2018).
5. *Teplovyye nasosy vozdukh/voda* [Air/water heat pumps]. N. Novgorod, NGTU Publ., 2017. 32 p.
6. Okupaemost' teplovykh nasosov – realii 2018 goda [Heat pump payback – 2018 realities]. Available at: <https://hitachi-ukraine.com.ua/okupaemost-teplovykh-nasosov-reali.html> (accessed 07.12.2018).
7. On the expansion of the tariff group on the use of electricity for heating and hot water from January 1. *Energoeffektivnost'* [Energy efficiency], 2019, no. 1, p. 5 (In Russian).
8. Kern D., Kraus A. *Razvityye poverkhnosti teploobmena* [Extended surface heat transfer]. Moscow, Energiya Publ., 1977. 464 p.
9. Volodin V. I., Mikhalevich A. A. On the optimal fins of air-cooled heat exchangers under boundary conditions of the third kind. *Izv. AN BSSR, ser. fiz.-energ. nauk* [Izv. AN BSSR. Series of physical and energy sciences], 1978, no. 2, pp. 106–111 (In Russian).
10. Kovarik M. Optimal heat exchanger. *Trans.ASME. J.heat transfer*, 1989, vol. 111, no. 2, pp. 287–293.

11. Bazhan P. I., Kanevets G. E., Selivestrov V. M. *Spravochnik po teploobmennym apparatam* [Heat Exchanger Handbook]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 1989. 368 p.
12. Volodin V. I., Mikhalevich A. A. Optimization of air-cooled heat exchangers. *Teploenergetika* [Thermal Power], 1994, no. 8, pp. 43–47 (In Russian).
13. Morozyuk L. I. Optimization of heat exchangers of chillers by minimizing entropy production. *Vostochno-Evropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy* [East European Advanced Technology Journal], 2015, no. 4/8, pp. 42–48 (In Russian).
14. Volodin V. I., Kostenevich A. Ye. Features of thermal design of evaporators of aerothermal heat pumps. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 2, Chemical engineering, biotechnologies, geocology, 2018, no. 2, pp. 118–125 (In Russian).
15. RD 24.035.05-89. Thermal and hydraulic calculation of heat-exchange equipment of nuclear power plants. Methodical instructions. Leningrad, NPO TsKTI Publ., 1991. 211 p. (In Russian).
16. *Teploperedacha v dvukhfaznom potoke* [Heat transfer in a two-phase flow]. Edited by D. Battervors, G. Kh'yuit. Moscow, Energiya Publ., 1980. 328 p.
17. López C P. Matlab optimization techniques. Boston, Springer Publ., 2014. 292 p.
18. Schittkowski K. Numerical data fitting in dynamical systems. A practical introduction with applications and software. Boston, Springer Publ., 2002. 396 p.
19. Trifonov A. G. *Optimizatsiya pri nalichii ogranicheniy* [Constrained Optimization]. Available at: http://matlab.exponenta.ru/optimiz/book_1/15.php (accessed 05.11.2018).
20. SNB 2.04.02-2000. Construction climatology. Minsk, Stroytekhnorm Publ., 2001. 37 p. (In Russian).

Информация об авторе

Володин Виктор Иванович – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры энергосбережения, гидравлики и теплотехники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: volvic@mail.ru

Information about the author

Volodin Viktor Ivanovich – DSc (Engineering), Associate Professor, Professor, the Department of Energy Saving, Hydraulics and Heat Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: volvic@mail.ru

Поступила 08.04.2019

УДК 666.3-1(047.31)

Ю. А. Климош¹, С. Е. Баранцева¹, И. И. Курило¹, Н. Н. Гундилович¹,
С. Н. Кулешов²

¹Белорусский государственный технологический университет

²Управляющая компания холдинга «Минский моторный завод»

МАГМАТИЧЕСКИЕ ПОРОДЫ БЕЛАРУСИ – ТУГОПЛАВКИЙ НАПОЛНИТЕЛЬ РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ КОКИЛЬНОГО ЛИТЬЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Проведены исследования возможности использования магматических пород Беларуси в качестве тугоплавкого наполнителя разделительных покрытий на металлофосфатном связующем для кокильного литья алюминиевых сплавов и подтверждена эффективность их практического применения. Установлено, что положительными факторами являются: доступность составляющих компонентов композиций покрытий; минимизация химического взаимодействия с поверхностью изделий и стальных кокилей; необходимая реология и седиментационная устойчивость суспензии; способность к нанесению пульверизацией; отсутствие контакта отливки с поверхностью стального кокиля; возможность многократного использования при литье изделий из алюминиевых сплавов; экономическая целесообразность синтеза разработанных разделительных покрытий. Выявлены закономерности взаимодействия разработанных покрытий с материалом стальной подложки и алюминиевой отливки; определены зависимости свойств покрытий от соотношения P_2O_5 / Al_2O_3 при синтезе алюмофосфатного связующего, количества вводимой воды, соотношения «связка – наполнитель», дисперсности наполнителя, оказывающих в комплексе существенное влияние на качество поверхности алюминиевой отливки.

Ключевые слова: разделительное покрытие, тугоплавкий наполнитель, магматические породы, металлофосфатное связующее, седиментационная устойчивость, антикоррозионная защита, кокильное литье.

Yu. A. Klimosh¹, S. E. Barantseva¹, I. I. Kurilo¹, N. N. Gundilovich¹,
S. N. Kuleshov²

Belarusian State Technological University

“Minsk Motor Plant” Holding Managing Company

IGNEOUS ROCKS OF BELARUS – REFRACTORY FILLER OF SEPARATING COATINGS FOR ALUMINUM ALLOYS CHILL CASTING

Studies have been carried out on the possibility of using igneous rocks of Belarus as refractory filler for separating coatings on a metal-phosphate binder for the chill casting of aluminum alloys and the effectiveness of their practical application has been confirmed. It is established that the positive factors are: the availability of the constituent components of the coating compositions; minimization of chemical interaction with the surface of products and steel molds; necessary rheology and sedimentation stability of the suspension; sprayability; lack of contact of the casting with the surface of the steel chill; possibility of repeated use when casting products from aluminum alloys; economic feasibility of the synthesis of the developed separation coatings. The laws of interaction of the developed coatings with the material of the steel substrate and aluminum casting are established. The dependencies of the properties of the coatings on the P_2O_5 / Al_2O_3 ratio in the synthesis of the aluminophosphate binder, the amount of injected water, the “bond – filler” ratio, and the dispersity of the filler, having a significant effect on the surface quality of the aluminum casting, have been identified.

Key words: separating coating, refractory filler, igneous rocks, metal-phosphate binder, sedimentary stability, corrosion protection, chill casting.

Введение. Современное машиностроение и металлургия требуют постоянного совершенствования технологии получения отливок, повышения производительности за счет сокращения цикла их изготовления, улучшения чистоты поверхности, значительного сокращения вредных для здоровья технологических операций. Качество литых заготовок зависит не только от

правильно выплавленного металла, выбора и расчета литниковой системы, но и от качества изготовленной формы, а также используемых антипригарных разделительных покрытий.

Потребность в антипригарных разделительных покрытиях с каждым годом увеличивается в связи с растущими требованиями к качеству литых изделий. Однако в настоящее время

используемые покрытия в основном поставляются по импорту, в связи с чем особенно актуальным является создание отечественных импортозамещающих покрытий с использованием доступных известных связующих и минерального сырья Республики Беларусь. Проводимые исследования направлены на разработку востребованных разделительных покрытий стальных кокилей, предназначенных для литья различных фасонных изделий из алюминия и его сплавов, широко использующихся в машиностроении, тракторостроении и др.

В литейной практике в основном применяют покрытия, представляющие собой суспензии, т. е. дисперсные системы, включающие огнеупорный наполнитель (основу), связующее, суспензирующее вещество, растворитель (воду или органическую жидкость) и вспомогательные компоненты (например, структурирующие добавки, смачиватели, антисептики). Последние вводят для получения суспензий с заданными технологическими (эксплуатационными) свойствами. После нанесения таких покрытий процесс формирования защитного слоя заключается в переходе жидкообразной системы в твердое состояние.

Различают три вида пригара: механический, химический и термический. Механический образуется вследствие проникновения расплавленного металла в поры формы. Химический возникает на отливках при физико-химическом взаимодействии на границе «металл – форма» в результате сложных реакций между металлом отливки, его оксидами и материалом формы. Термический пригар образуется при использовании жидкостекольных смесей в случае, если адгезия расплава силикатов к металлу или покрывающим его оксидам будет большой [1–3].

Основная часть. В процессе синтеза разделительных покрытий нами в качестве тугоплавкого наполнителя использовались магматические породы Беларуси – гранитоиды, базальты и диабазы, а также алюмосиликатный шамот и отходы катализатора крекинга углеводородов нефти, оксидный состав которых приведен в табл. 1.

Шамот алюмосиликатный – это глина, обожженная до температуры спекания, а затем

измельченная до необходимой тонины. Для получения алюмосиликатного шамота используются глины высокого качества с содержанием Al_2O_3 не менее 28%, а также технический глинозем, который смешивается с глинистым материалом. В результате этого шамот содержит большое количество оксида алюминия и поэтому является сырьем, используемым в производстве огнеупорных изделий.

В качестве катализатора крекинга углеводородов нефти (высокооктанового бензина, легкого газойля и непредельных жирных газов) в настоящее время применяется цеолитсодержащий микросферический катализатор (размер частиц – 35–100 мкм, площадь поверхности – 300–400 м²/г). Он представляет собой крекирующий цеолитный компонент, нанесенный на аморфную алюмосиликатную матрицу. В катализаторе крекинга также содержатся добавки, уменьшающие их истирание, промоторы дожига CO, а также большое количество оксида алюминия.

Гранитоидные отсевы – это отходы производства дорожного щебня Микашевицкого РУПП «Гранит». Они являются наиболее доступным и дешевым природным сырьем, преимущество которого – довольно стабильное постоянство их химического состава благодаря существенному усреднению вследствие неоднократного промежуточного дробления. Основными минералами гранитоидов являются полевые шпаты, общее содержание всех разновидностей которых достигает 80–85% (альбит, калиевый полевой шпат), кварц, биотит, амфибол. Присутствуют в небольшом количестве аксессуарные минералы – циркон, сфен, магнетит. Температура начала плавления гранитоидов составляет 1180–1185°C.

Базальтовое сырье представляет собой темно-серые, черные или зеленовато-черные породы, обладающие стекловатой, скрытокристаллической афировой или порфировой структурой. По минералогическому составу базальт представлен в основном плагиоклазом и клинопироксеном, в небольших количествах присутствуют оливин и рудные минералы (магнетит, ильменит), анальцит. Температура начала плавления базальтов составляет $1160 \pm 5^\circ C$.

Таблица 1

Химический состав наполнителей

Наполнитель	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	La ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Алюмосиликатный шамот	50,10	45,89	1,18	0,16	–	0,36	0,42	0,75	1,14
Отходы катализатора	45,50	51,50	–	–	2,00	1,00	–	–	–
Гранитоидные отсевы	60,85	15,40	4,55	2,85	–	2,52	4,41	7,84	1,58
Базальтовая порода	51,68	15,65	9,53	3,76	–	2,78	1,34	12,59	2,67
Диабазовая порода	47,59	7,80	5,20	9,22	–	2,4	0,35	16,85	0,59

Диабаз является палеотипным аналогом основных магматических горных пород (базальта и долерита) и близок к ним не только по минеральному и химическому составу, но и структуре. Диабаз состоит из плагиоклаза (лабрадор-андезит), по которому развиваются альбит, пренит, эпидот, цоизит, карбонаты, моноклинного пироксена (авгит), замещаемого амфиболом; оливина и серпентиновых псевдоморфоз по нему; магнетита и титаномагнетита со вторичным лейкоксеном. В некоторых разновидностях в виде микропегматитовых агрегатов присутствуют кварц и калиевый полевой шпат, цвет в монолите темно-серый или зеленовато-черный. Температура начала плавления диабазов составляет $1145 \pm 5^\circ\text{C}$.

Вышеприведенные наполнители как основа разделительных покрытий характеризуются высокой химической устойчивостью, отсутствием вредных примесей, доступностью, недефицитностью. Они являются отходами керамической, горнодобывающей и нефтехимической промышленности, использование которых с экологической точки зрения является целесообразным.

На рис. 1 приведены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии исследуемых тугоплавких наполнителей.

Результаты ДСК гранитоидных пород, базальта и диабазов свидетельствуют о высокой температуре начала плавления, составляющей $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$, и отсутствии значительных тепловых эффектов, соответствующих различным структурным и фазовым превращениям, происходящим при их нагревании до 700°C , что минимизирует либо исключает химическое взаи-

модействие в системе «поверхность кокиля – разделительное покрытие – поверхность отливки». Отходы катализатора крекинга углеводородов нефти, имеющие цеолитную структуру, при нагревании до 700°C характеризуются наличием интенсивных термических эффектов, соответствующих процессам разложения составляющих компонентов и изменению структурных параметров самого катализатора, что ограничивает возможности их применения для вышеуказанных целей. При разработке составов разделительных покрытий используются различные связующие, среди которых особое внимание уделяется фосфатным.

Поведение связок при повышенных температурах является одной из главных практических характеристик покрытий, так как большинство из них предназначено для службы в специальных термических условиях в составе жаростойких и огнеупорных объектов. Благодаря превращениям при нагревании происходит твердение самих связок, а также их взаимодействие в составе вяжущих систем с инертными при обычных условиях порошковыми компонентами (наполнителями), обеспечивающее монолитизацию подвижных масс, а отвердевающие фосфатные системы приобретают водостойкость. Важнейшей практической характеристикой алюмофосфатных связок (АФС) является прямая зависимость их огнеупорности от состава, в частности от соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{P}_2\text{O}_5$, причем наибольший показатель этой характеристики соответствует значению соотношения 1,5–2,0 и составляет $1300\text{--}1800^\circ\text{C}$ [4].

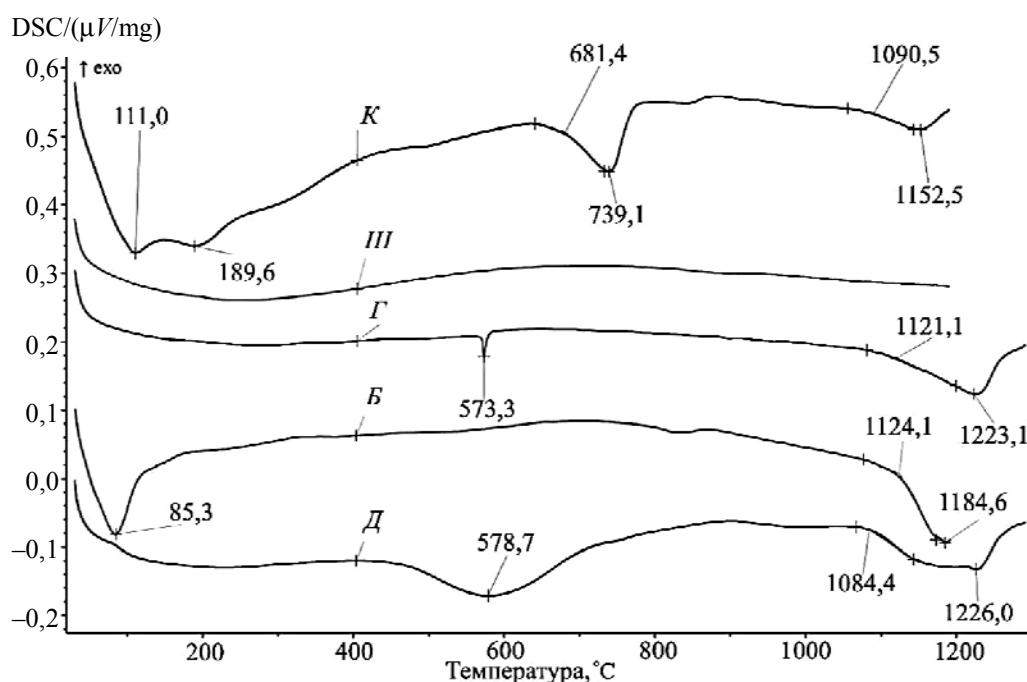


Рис. 1. Кривые ДСК наполнителей (К – отходы катализатора; Ш – шамот алюмосиликатный; Г – гранитоидные породы; Б – базальт; Д – диабаз)

Для достижения хорошего качества наносимого покрытия необходимо, чтобы количество связки было достаточным, но с минимальным избытком, иначе это приводит к характерному вспучиванию покрытия вследствие взаимодействия остаточной фосфорной кислоты с оксидной пленкой на металле. В то же время большое содержание наполнителя не обеспечит должную консистенцию суспензии, что может затруднить процесс ее нанесения, а также ослабить адгезию с поверхностью стальной заготовки. Результаты проведенного эксперимента показали, что наиболее благоприятное соотношение «наполнитель / АФС» должно быть в пределах 1,8 : 1–2,2 : 1.

Варьирование количества воды в суспензиях позволило сделать вывод о том, что составы с влажностью более 70–75% использовать нецелесообразно, так как в этом случае наносимое покрытие недостаточно плотное; наполнитель отслаивается либо вовсе не пристает к поверхности. При нанесении суспензий с влажностью менее 40% покрытие наносится неравномерно, в связи с этим нами готовились суспензии с влажностью в пределах 50–60%.

Экспериментально установлено, что составы с применением отходов катализатора крекинга углеводородов нефти и алюмосиликатного шамота не отвечают предъявляемым к разделительным покрытиям требованиям, не обеспечивают адгезию с поверхностью металла. Шамот из-за возможного присутствия соединений кальция к тому же склонен к некоторому вспучиванию при взаимодействии со свободной ортофосфорной кислотой, содержащейся в АФС, поэтому они дальнейшим испытаниям не подвергались.

Результаты анализа сравнительных характеристик синтезированных покрытий, приведенные в табл. 2, позволили сделать вывод о том, что наиболее перспективными наполнителями разделительных покрытий при литье алюминиевых заготовок в стальные кокили являются гранитоидные, базальтовые и диабазовые породы. Поэтому эти покрытия были исследованы более детально и включали изучение структурных, технологических характеристик,

а также испытывались на контакт с расплавом алюминия при его отливке на стальную подложку.

Электронно-микроскопическое исследование структуры разделительных покрытий, нанесенных на стальную подложку, приведенное на рис. 2, позволило сделать заключение о том, что использование магматических пород обеспечивает однородность и равномерность распределения частиц наполнителя в связующем.

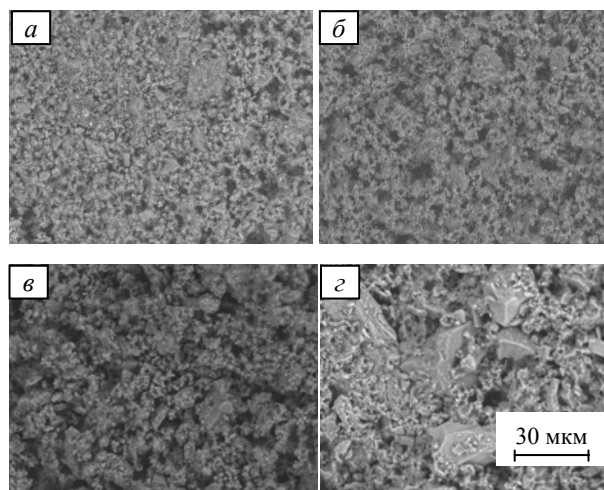


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поверхности разделительных покрытий с различными наполнителями при 2000-кратном увеличении: а – базальт; б – диабаз; в – гранитоиды; г – шамот

Использование алюмосиликатного шамота приводит к образованию крупных агрегатов, снижающих прочность покрытия, поэтому его применение не является целесообразным. Конкретизированные условия (подготовка металлической подложки, приготовление суспензий для получения разделительных покрытий, способ их нанесения, температурные режимы закрепления покрытий на металлической подложке и др.) обеспечивают их химическую стойкость и минимизацию взаимодействия с поверхностью стальных кокилей и отливаемых изделий.

Таблица 2

Визуальная оценка покрытий, нанесенных на образцы стали 45 и Ст3

Характеристики покрытия	Наполнитель				
	шамот	отходы катализатора	гранитоидные отсеы	базальтовая порода	диабазовая порода
Цвет	Серый	Белый	Темно-серый	Бурый	Светло-серый
Прочность сцепления	Слабая	Слабая	Достаточная	Достаточная	Достаточная

Коррозионная устойчивость стальной подложки оценивалась потенциодинамическим методом в 3%-ном растворе NaCl в диапазоне потенциалов от –200 до 200 мВ относительно бестокового потенциала.

Анализ полученных квазистационарных поляризационных кривых разряда и ионизации стали Ст 45 с разделительным покрытием в хлоридсодержащих коррозионных средах показал, что использование алюмофосфатных разделительных покрытий приводит к снижению скорости коррозии подложки не менее чем в 10 раз, а глубинный показатель коррозии снижается на 88–100% по сравнению с данными, полученными для Ст 45 без разделительного покрытия.

Рациональное соотношение компонентов разделительного покрытия обеспечивает улучшение его технологических и эксплуатационных свойств и благодаря простоте состава, использованию отходов горнопромышленной переработки вносит вклад в снижение стоимости покрытий и улучшение их экологичности.

Основные показатели технологических и физико-химических свойств разработанных покрытий с использованием магматических пород в качестве наполнителя, в частности седиментационная устойчивость – 96–99%; плотность – 1,90–1,92, г/см³; толщина слоя – 0,16–0,18 мм; условная вязкость по ВЗ-4 – 14–18; отсутствие трещин при нагревании до 1000°C; ровный наносимый слой, свидетельствуют о достаточно высоком качестве покрытий.

К положительным факторам относятся доступность составляющих ингредиентов, минимизация химического взаимодействия с поверхностью изделий и стальных кокилей; необходимая реология суспензии и способность к нанесению пульверизацией (распылением); отсутствие контакта отливки с поверхностью стального кокиля (адгезия); минимальная склонность к осаждению наполнителя в процессе хранения суспензионных растворов; простота технологического процесса приготовления покрытий; многократное использование при литье изделий из алюминиевых сплавов; экономическая целесообразность применения разрабатываемых разделительных покрытий.

Электронно-зондовый микроанализ содержания элементов покрытия с использованием магматических пород в качестве наполнителя, в частности диабаз, нанесенного на стальную подложку (рис. 3), показал, что его состав соответствует проектируемому.

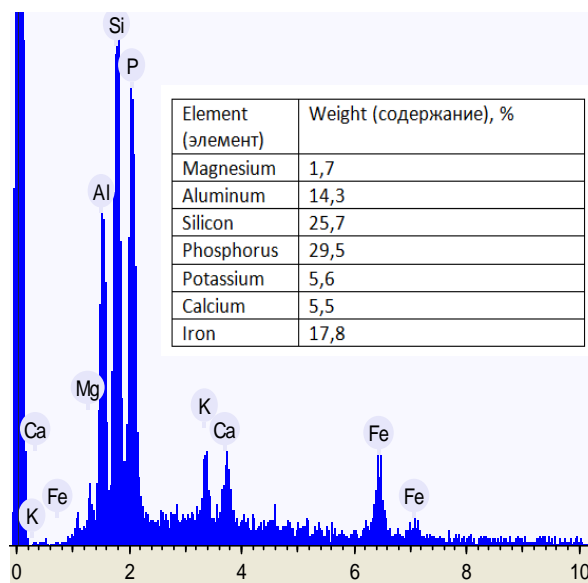


Рис. 3. Электронно-зондовый микроанализ содержания элементов покрытия (мас. %) на основе диабаз, нанесенного на стальную подложку

Заключение. Таким образом, в результате проведенного исследования установлены закономерности взаимодействия разработанных покрытий с материалом стальной подложки и алюминиевой отливки; выявлены зависимости свойств покрытий от критериальных факторов, к которым относятся: соотношение P_2O_5 / Al_2O_3 при синтезе алюмофосфатного связующего, обеспечивающее необходимую адгезию покрытия к стальной подложке; количество вводимой воды для получения наносимого покрытия с определенной плотностью и вязкостью; соотношение «связка – наполнитель», обеспечивающее удовлетворительные реологические и функциональные свойства покрытий; дисперсность наполнителя, оказывающая влияние на качество поверхности алюминиевой отливки.

Экспериментально подтверждено: высокое качество поверхности и надлежащие показатели адгезии свидетельствуют о том, что защитные покрытия на основе магматических пород вполне приемлемы для использования в литейном производстве [5–8]. Гранитоидные породы добываются при промышленной разработке Микашевичского месторождения и имеются в достаточном количестве, особенно их некондиционная фракция (отсевы), получаемая при производстве дорожного щебня и являющаяся отходом, который необходимо утилизировать для улучшения экологической ситуации региона, прилегающего к горноперерабатывающему предприятию РУПП «Гранит». Предварительная разведка месторождений базальтов и диабазов в Беларуси свидетельствует о значительной мощности их залегания и большом количестве,

поэтому при условии промышленной разработки месторождений данное сырье превратится из потенциально-перспективного в реальное.

Разработанные составы разделительных покрытий апробированы в цехе алюминиевого литья управляющей компании холдинга «Мин-

ский моторный завод» при изготовлении алюминиевых отливок литьем в кокиль с положительными рекомендациями его использования в цветной металлургии при получении изделий высокого качества и сложной конфигурации из алюминиевых сплавов.

Литература

1. Скамьянова Т. Ю. Физико-химические основы литейных процессов. Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2009. 97 с.
2. Голотенков О. Н. Формовочные материалы. Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2009. 164 с.
3. Валисовский И. В. Пригар на отливках: монография. М.: Машиностроение, 1983. 192 с.
4. Судакас Л. Г. Фосфатные вяжущие системы. М.: СПб.: РИА «Квинтет», 2008. С. 164–167.
5. Климош Ю. А., Баранцева С. Е., Стойков В. О. К вопросу использования разделительных покрытий в литейном производстве // Современные электрохимические технологии и оборудование: материалы Междунар. науч.-техн. конф. Минск: БГТУ, 2017. С. 216–220.
6. Разделительные покрытия стальных кокилей для изготовления алюминиевых отливок / Ю. А. Климош [и др.] // Современные электрохимические технологии и оборудование: материалы Междунар. науч.-техн. конф. Минск: БГТУ, 2017. С. 262–266.
7. Климош Ю. А., Баранцева С. Е. Разделительное покрытие для кокильного литья алюминиевых сплавов с использованием минерального сырья Беларуси // Сотрудничество – катализатор инновационного роста: материалы 4-го Белорусско-Прибалтийского форума. Минск, 2018. С. 108–109.
8. Баранцева С. Е., Позняк А. И., Климош Ю. А. Технологические основы синтеза силикатных материалов и изделий различного назначения на основе магматических пород юга Беларуси // Проблемы геологии Беларуси и смежных территорий: материалы Междунар. науч.-техн. конф., посвященной 100-летию со дня рождения академика НАН Беларуси Махнач А. С. Минск, 2018. С. 206–211.

References

1. Skam'yanova T. Yu. *Fiziko-khimicheskiye osnovy liteynykh protsessov* [Physico-chemical bases of casting processes]. Perm', Izd-vo Perm. gos. tekhn. un-ta Publ., 2009. 97 p.
2. Golotenkov O. N. *Formovochnyye materialy* [Molding materials]. Penza, Izd-vo Penz. gos. un-ta Publ., 2009. 164 p.
3. Valisovskyy I. V. *Prigar na otlivakh* [Cinder on low tide]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 1983. 192 p.
4. Sudakas L. G. *Fosfatnyye vyazhushchiye sistemy* [Phosphate astringent systems]. Moscow: St. Petersburg, RIA "Kvintet" Publ., 2008, pp. 164–167.
5. Klimosh Yu. A., Barantseva S. E., Stoykov V. O. [On the issue of the use of separation coatings in the foundry industry]. *Materialy Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. ("Sovremennyye elektrokhimicheskiye tekhnologii i oborudovaniye")* [Materials of the International Scientific and Technical Conference ("Modern electrochemical technologies and equipment")]. Minsk, 2017, pp. 216–220 (In Russian).
6. Klimosh Yu. A., Barantseva S. E., Stoykov V. O., Pospelov A. V. [Separating coatings of steel molds for the manufacture of aluminum castings]. *Materialy Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. ("Sovremennyye elektrokhimicheskiye tekhnologii i oborudovaniye")*. [Materials of the International Scientific and Technical Conference ("Modern electrochemical technologies and equipment")]. Minsk, 2017, pp. 262–266 (In Russian).
7. Klimosh Yu. A., Barantseva S. E. [Separating coating for die casting of aluminum alloys using mineral raw materials of Belarus]. *Materialy 4-go Belorussko-Pribaltiyskogo foruma ("Sotrudnichestvo – katalizator innovatsionnogo rosta")*. [Materials of the 4th Belarusian-Baltic forum ("Cooperation – a catalyst for innovation growth")]. Minsk, 2018, pp. 108–109 (In Russian).
8. Barantseva S. E., Poznyak A. I., Klimosh Yu. A. [Technological basis for the synthesis of silicate materials and products for various purposes based on igneous rocks of the south of Belarus]. *Materialy Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf., posvyashchennoy 100-letiyu so dnya rozhdeniya akademika NAN Belarusi Makhnacha A. S. ("Problemy geologii Belarusi i smezhnykh territoriy")*. [Materials of the Intern. Scientific and Technical Conf., dedicated to the 100th anniversary of the birthday of Academician NANB A. S. Makhnach ("Problems of Geology of Belarus and adjacent territories")]. Minsk, 2018, pp. 206–211 (In Russian).

Информация об авторах

Климош Юрий Александрович – кандидат технических наук, доцент, декан факультета химической технологии и техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: klim-aspir@mail.ru

Баранцева Светлана Евгеньевна – кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник кафедры стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: svetbar@tut.by

Курило Ирина Иосифовна – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой физической, коллоидной и аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kurilo@belstu.by

Гундилович Николай Николаевич – ассистент кафедры стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kolgund@mail.ru

Кулешов Сергей Николаевич – начальник цеха алюминиевого литья. Управляющая компания холдинга «Минский моторный завод» (220070, г. Минск, ул. Ваупшасова, 4, Республика Беларусь). E-mail: tsal@po-mmz.minsk.by

Information about the authors

Klimosh Yuriy Aleksandrovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Dean of the Faculty of Chemical Technology and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: klim-aspir@mail.ru

Barantseva Svetlana Evgen'yevna – PhD (Engineering), Associate Professor, Senior Researcher, the Department of Glass and Ceramics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). Email: svetbar@tut.by

Kurilo Irina Iosifovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Physical, Colloidal and Analytical Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kurilo@belstu.by

Gundilovich Nikolay Nikolayevich – assistant, the Department of Glass and Ceramics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kolgund@mail.ru

Kuleshov Sergey Nikolayevich – Head of the Aluminum Casting. “Minsk Motor Plant” Holding Managing Company (4, Vaupshasova str., 220070, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tsal@po-mmz.minsk.by

Поступила 02.04.2019

УДК 678.046

С. Н. Каюшников¹, Ю. А. Люштык¹, Ж. С. Шашок², Е. П. Усс², О. А. Кротова²¹ОАО «Белшина»²Белорусский государственный технологический университет**СВОЙСТВА ШИННЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ
С КРЕМНЕКИСЛОТНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ**

Исследовано влияние кремнекислотных наполнителей с удельной площадью поверхности по цетилтриметиламмоний бромиду (ЦТАБ) 160 м²/г в дозировке 75,0 мас. ч. и с удельной площадью поверхности по ЦТАБ 200 м²/г в дозировке 65 мас. ч. на технологические свойства шинных эластомерных композиций. Исследуемые наполнители вводились в резиновые смеси на основе комбинации каучуков: растворного бутадиен-стирольного каучука (р-БСК) и бутадиенового каучука (СКД) в соотношении 80 : 20. Выявлено увеличение в 1,4 раза вязкости по Муни эластомерных композиций при замене кремнекислотного наполнителя с меньшей удельной площадью поверхности на более активный наполнитель. Установлено, что применение в рецептуре резиновой смеси высокоактивного ККН оказывает влияние также на процесс образования поперечных связей: увеличивается в 1,5 раза время до начала подвулканизации, при этом индекс вулканизации изменяется всего лишь с 10 до 12 мин. Показано, что введение в эластомерную композицию более активного наполнителя в меньшей дозировке не приводит к увеличению взаимодействия частиц наполнителя друг с другом. Уменьшение показателя комплексного динамического модуля в 1,5 раза свидетельствует о повышении равномерности распределения наполнителя в объеме эластомерной матрицы и, следовательно, улучшении качества изготовления резиновой смеси.

Ключевые слова: эластомерная композиция, кремнекислотный наполнитель, силан, технологические свойства, комплексный динамический модуль.

S. N. Kayushnikov¹, Yu. A. Lyushtyk¹, Zh. S. Shashok², E. P. Uss², O. A. Krotova²¹JSC “Belshina”²Belarusian State Technological University**PROPERTIES OF TIRE ELASTOMERIC COMPOSITIONS
WITH SILICA FILLERS**

The influence of silica fillers with the cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) surface area of 160 м²/g at a dosage of 75.0 phr and with the CTAB surface area of 200 м²/g in a dosage of 65 phr on the technological properties of the tire elastomeric compositions is investigated. The studied fillers were introduced into rubber mixtures based on combination of rubbers: solution butadiene-styrene rubber (S-SBR) and butadiene rubber (BR) in the proportion of 80 : 20. An increase in the Mooney viscosity of elastomeric compositions by 1.4 times is revealed when replacing a silica filler with a smaller specific surface area with a more active filler. It is established that the use of high-activity silica fillers in the recipe of the rubber mixture also affects the process of cross-linking: it increases by 1.5 times the time before the beginning of the vulcanization, while the vulcanization index changes from only 10 to 12 minutes. It is shown that the introduction of a more active filler in a lower dosage into the elastomeric composition does not lead to an increase in the interaction of the filler particles with each other. A 1.5-fold decrease in the index of the complex dynamic model indicates an increase in the uniformity of the filler distribution in the volume of elastomeric matrix and, consequently, an improvement in the quality of rubber compound manufacturing.

Key words: elastomeric composition, silica filler, silane, technological properties, complex dynamic module.

Введение. По способу производства различают два основных типа кремнекислотных наполнителей (ККН) – пирогенный и осажденный [1, 2].

Пирогенный кремнекислотный наполнитель получают путем взаимодействия тетрахлорида кремния с водой при высоких температурах. Непосредственно после реакции полученный продукт осаждается, отмывается водой и су-

шится. В результате получают очень активный, чистый (содержание SiO₂ > 99%), тонкодисперсный, с размерами частиц 7–15 нм и в основном сферической формы, с минимальным содержанием влаги (менее 1%) кремнекислотный наполнитель. Из-за высокой дисперсности этот наполнитель крайне трудно диспергируется в резиновых смесях, характеризуется высо-

кой стоимостью и применяется главным образом в резинах на основе силиконовых каучуков.

Осажденный кремнекислотный наполнитель, получаемый при химической реакции между силикатом натрия (жидкое стекло) и кислотой, является одним из наиболее распространенных усиливающих наполнителей резин на основе каучуков общего назначения. Как и в случае технического углерода, наименьшей дисперсной единицей ККН являются первичные агрегаты, состоящие из первичных частиц сферической формы, соединенных между собой прочными силоксановыми связями. Размеры первичных частиц ККН в зависимости от показателей удельной поверхности варьируются в диапазоне 10–50 нм, а первичных агрегатов – 50–500 нм. Для активных, усиливающих марок ККН размеры первичных частиц составляют 10–20 нм, а размеры первичных агрегатов менее 100 нм.

Варьируя параметры процесса производства ККН (величину рН, температуру, концентрации реагентов и скорость их дозирования, интенсивность смешения и продолжительность реакции, продолжительность сушки и др.), можно направленно изменять структуру и свойства наполнителя (площадь поверхности, размер частиц и распределение частиц по размерам, структурность и способность к диспергируемости при производстве резиновых смесей концентрацию силоксановых групп, определяющих химическую активность поверхности) [1, 2].

Введение в резиновые смеси кремнекислотных наполнителей дает ряд преимуществ, таких как улучшение сопротивления раздиру, снижение теплообразования и увеличение адгезии в многокомпонентных изделиях, например шинах. Два основных свойства кремнекислотных наполнителей определяют их применение в резиновых композициях – это предельный размер частиц и степень гидратации. Другие физические свойства, такие как рН, химический состав и абсорбция масел имеют вторичное значение. Кремнекислотные наполнители по сравнению с техническим углеродом сходных размеров частиц не обладают той же усиливающей способностью, хотя этот недостаток в значительной степени устраняется, если использовать совместно с кремнекислотными наполнителями агенты сочетания. Введение кремнекислотного наполнителя в протекторную смесь приводит к снижению сопротивления качению и улучшению гистерезисных свойств [3].

Механизм усиления полимера кремнекислотой отличается от механизма усиления техническим углеродом. Это связано с химической природой и энергетикой поверхности кремнекислотных наполнителей, существенно отличной от свойств поверхности технического углерода [4].

Поверхность частиц кремнекислоты сильно насыщена полярными силанольными (SiOH) и силоксановыми (SiOSi) группами. Полярная поверхность имеет меньшее сродство к неполярным каучукам, в результате чего взаимодействие между частицами больше, чем с углеводородными молекулами каучука. Вследствие слабого взаимодействия с полимером кремнекислотные наполнители при равной удельной поверхности уступают техническому углероду по усиливающей способности. Для улучшения взаимодействия кремнекислот с каучуками общего назначения применяют специальные модификаторы – бифункциональные силаны.

Силаны, называемые по механизму действия соединяющими или модифицирующими агентами, при механическом смешении каучука с наполнителем при температуре 120–160°C химически взаимодействуют с силанольными группами поверхности частиц кремнекислоты. В результате поверхность покрывается привитыми молекулами модификатора и меняет свои физические свойства: становится более гидрофобной, а взаимодействие между частицами ослабляется. Наполнитель лучше диспергируется в среде каучука [4].

Основная часть. Целью данной работы являлось исследование влияния типа и содержания кремнекислотного наполнителя и силана на основные технологические свойства шинных резиновых смесей.

Объектами исследования выступали шинные резиновые смеси на основе комбинации каучуков: растворного бутадиен-стирольного каучука (р-БСК) и бутадиенового каучука (СКД) в соотношении 80 : 20. Композиции отличались содержанием наполнителя: 75,0 мас. ч. ККН с удельной площадью поверхности по цетиламинметиламмоний бромиду (ЦТАБ) 160 м²/г и 65 мас. ч. ККН с удельной площадью поверхности по ЦТАБ 200 м²/г, а также дозировкой бифункционального силана – 8,5 мас. ч. и 15,6 мас. ч. соответственно.

Испытание исследуемых шинных эластомерных композиций по определению вязкости по Муни и характеристик подвулканизации резиновых смесей на сдвиговом дисковом вискозиметре MV 2000 проводились в соответствии с ГОСТ Р 54552-2011 [5]. Определение качественных характеристик распределения наполнителя в резиновой смеси осуществлялось на приборе RPA 2000 в течение 3,0 мин при температуре 100°C и различной частоте деформации по ASTM D6601-02 [6].

Одним из важнейших методов оценки технологических свойств резиновых смесей является определение их вязкости по Муни [7]. Вязкость резиновых смесей служит мерой усилия,

которое необходимо приложить к материалу для осуществления течения его с заданной скоростью на той или иной стадии процесса. К преимуществам метода ротационной вискозиметрии, который наиболее часто используется для оценки пластоэластических (упруго-вязких) свойств резиновых смесей, относится возможность количественной оценки показателей нестационарного режима деформирования (мгновенно-упругого модуля сдвига, предела прочности тиксотропной структуры, периода релаксации и др.) [8].

При переработке эластомерных композиций важной характеристикой является стойкость резиновых смесей к преждевременной вулканизации, или скорчинг. Величина данного периода зависит от состава смеси и вулканизирующей системы, температурных параметров технологических процессов, а также режимов механического нагружения. Для количественной оценки склонности резиновых смесей к подвулканизации используются показатели времени до начала подвулканизации (t_5), время до начала вулканизации (t_{35}) и индекс вулканизации (Δt) [5]. В таблице приведены результаты исследований вязкости по Муни резиновых смесей и их склонности к преждевременной подвулканизации.

Вязкость по Муни и склонность к подвулканизации исследуемых шинных эластомерных композиций

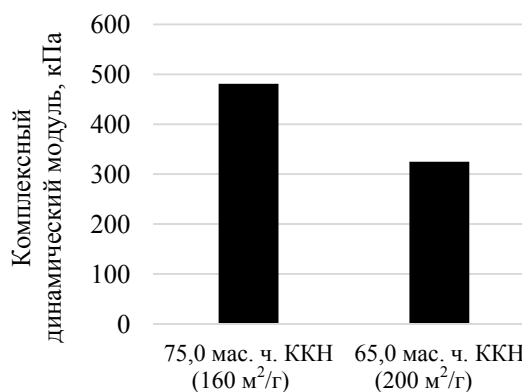
Наименование показателя	Резиновая смесь с 75,0 мас. ч. ККН	Резиновая смесь с 65,0 мас. ч. ККН
Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	66,0	92,0
Склонность к подвулканизации:		
время до начала подвулканизации t_5 , мин	27	41
время до начала вулканизации t_{35} , мин	37	53
индекс вулканизации Δt , мин	10	12

Из представленных данных видно, что замена кремнекислотного наполнителя с меньшей удельной площадью поверхности на более активный наполнитель в меньшей дозировке приводит к увеличению вязкости по Муни резиновых смесей в 1,4 раза. Такой характер изменения пластоэластических свойств может быть обусловлен повышением межфазного взаимодействия наполнителя с полимером, что обуславливает увеличение доли связанного каучука в эластомерной композиции и как следствие приводит к росту вязкости [2]. Введение в состав резиновой смеси высокоактивного

ККН оказывает влияние также на процесс образования поперечных связей. В данном случае увеличивается время до начала подвулканизации (в 1,5 раза) и время начала вулканизации (в 1,4 раза), при этом индекс вулканизации изменяется всего лишь с 10 до 12 мин. Влияние кремнекислотного наполнителя на стойкость резиновых смесей к подвулканизации может быть связано с количественным содержанием функциональных групп на поверхности наполнителя, их участием в процессе силанизации и способности связующего агента при температуре взаимодействовать с макромолекулами каучука [2, 4].

Одним из условий усиливающего действия наполнителя является его максимальное диспергирование в эластомерной композиции. Улучшение диспергирования оказывает благоприятное действие на эластичность и прочность вулканизатов при растяжении, а также сопротивление истиранию [9]. Снижение взаимодействия наполнителя – наполнителя или образование его пространственной сетки в эластомерной композиции оценивается по снижению динамических модулей упругости при низкой деформации и высокому динамическому модулю упругости при высокой деформации. Данное явление называется эффектом Пейна [10, 11]. Прибор RPA 2000 позволяет определить качественные характеристики эффекта Пейна на основании расчета комплексного динамического модуля. Комплексный динамический модуль G_k определяется как разность модуля эластичности G_0' и модуля сдвига G_∞' . Чем ниже показатель комплексного динамического модуля, тем более эффективно и равномерно распределен наполнитель и менее структурирован в объеме эластомерной матрицы.

На рисунке представлены результаты определения комплексного динамического модуля для композиций с различными кремнекислотными наполнителями.



Зависимость комплексного динамического модуля эластомерных композиций от типа и дозировки ККН

На основании полученных данных выявлено, что введение в резиновую смесь более активного наполнителя в несколько меньшей дозировке не приводит к увеличению взаимодействия частиц наполнителя друг с другом. Уменьшение показателя комплексного динамического модуля в 1,5 раза свидетельствует о повышении равномерности распределения наполнителя в объеме эластомерной матрицы и, следовательно, улучшении качества изготовления резиновой смеси [10].

Заключение. Таким образом, результаты исследования шинных резиновых смесей с кремне-

кислотными наполнителями показали, что при соответствующей корректировке состава композиций в случае применения наполнителя с более высокой активностью можно повысить межфазное взаимодействие полимера с поверхностью кремнекислоты и уменьшить взаимодействие полярных частиц наполнителя друг с другом. При этом увеличение дозировки связующего агента не приводит к ухудшению перерабатываемых резиновых смесей при повышенной температуре, о чем свидетельствует повышение стойкости к подвулканизации исследуемой смеси с высокоактивным кремнекислотным наполнителем.

Литература

1. Гришин Б. С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных): в 2 ч. Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2010. Ч. 1. 506 с.
2. Гришин Б. С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития: монография. Казань: КНИТУ, 2016. 420 с.
3. Mark J. *Science and Technology of Rubber*. Academic Press, 2005. 768 p.
4. Пичугин А. М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. М.: Научное издание, 2008. 383 с.
5. Каучуки и резиновые смеси. Определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни: ГОСТ Р 54552-2011. Введ. 1.07.2013. М.: Стандартиформ, 2013. 22 с.
6. Standard test method for rubber properties – measurement of cure and after-cure dynamic properties using a rotorless shear rheometer: ASTM D6601–02 (2008). Взамен ASTM D6601–02 (2002); введ. 01.06.08. Режим доступа: <http://www.astm.org>. Дата доступа: 28.06.2016.
7. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация / В. И. Овчаров [и др.]. М.: САНТ-ТМ, 2001. 400 с.
8. Переработка каучуков и резиновых смесей / Е. Г. Вострокнутов [и др.]. М.: НИИШП, 2005. 369 с.
9. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. М.: Истерик, 2009. 504 с.
10. Лимпер А. Производство резиновых смесей. СПб.: Профессия, 2013. 264 с.
11. Use of surface-treated carbon blacks in an elastomer to reduce com-pound hysteresis and tire rolling resistance and improve wet traction : пат. 028337 WO / C. Herd, C. Edwards, J. Curtis, S. Crossley, K. Schomberg, T. Gross, N. Steinhauser, H. Kloppenberg, D. Hardy, A. Lucassen. Оpubл. 04.07.2012.

References

1. Grishin B. S. *Materialy rezinovoy promyshlennosti* [The materials of rubber industry]. Kazan', KGTU Publ., 2010. Part. 1. 506 p.
2. Grishin B. S. *Teoriya i praktika usileniya elastomerov. Sostoyaniye i napravleniya razvitiya* [Theory and practice of elastomer strengthening. Status and directions of development]. Kazan', KNITU Publ., 2016. 420 p.
3. Mark J. *Science and Technology of Rubber*. Academic Press, 2005. 768 p.
4. Pichugin A. M. *Materialovedcheskiye aspekty sozdaniya shinnykh rezin* [Material science aspects of creating tire rubber]. Moscow, Nauchnoye izdaniye Publ., 2008. 383 p.
5. GOST R 54552-2011. Kauchuks and rubber compounds. Determination of viscosity, stress relaxation, and prevulcanization characteristics by using a Mooney viscometer. Moscow, Standartinform Publ., 2013. 22 p. (In Russian)
6. ASTM D6601–02 (2008). Standard test method for rubber properties – measurement of cure and after-cure dynamic properties using a rotorless shear rheometer. Available at: <http://www.astm.org> (accessed 28.06.2016).
7. Ovcharov V. I., Burmistr M. V., Smirnov A. G., Tyutin V. A., Verbas V. V., Naumenko A. P. *Svoystva rezinovykh smesey i rezin: otsenka, regulirovaniye, stabilizatsiya* [Properties of rubber compounds and rubber: assessment, management, stabilization]. Moscow, SANT-TM Publ., 2001. 400 p.
8. Vostroknutov E. G., Novikov M. I., Novikov V. I., Prozorovskaya N. V. *Pererabotka kauchukov i rezinovykh smesey* [Processing of kauchuks and rubber compounds]. Moscow, NIISHP Publ., 2005. 369 p.

9. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Technology of elastomeric materials]. Moscow, Isterik Publ., 2009. 504 p.

10. Limper A. *Proizvodstvo rezinovykh smesey* [Manufacture of rubber compounds]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2013. 264 p.

11. Herd C., Edwards C., Curtis J., Crossley S., Schomberg K., Gross T., Steinhauser N., Kloppenberg H., Hardy D., Lucassen A. Use of surface-treated carbon blacks in an elastomer to reduce compound hysteresis and tire rolling resistance and improve wet traction. Patent WO, no. 028337, 2012.

Информация об авторах

Каюшников Сергей Николаевич – кандидат технических наук, начальник инженерно-технического центра. ОАО «Белшина» (213824, г. Бобруйск, ул. Минское шоссе, Республика Беларусь). E-mail: vdv90@mail.ru

Люштык Андрей Юрьевич – главный химик, начальник лаборатории. ОАО «Белшина» (213824, г. Бобруйск, ул. Минское шоссе, Республика Беларусь). E-mail: jb133xxxx@gmail.com

Шашок Жанна Станиславовна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shashok@belstu.by

Усс Елена Петровна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: uss@belstu.by

Кротова Ольга Александровна – кандидат технических наук, ассистент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: o.krotova@belstu.by

Information about the authors

Kayushnikov Sergey Nikolayevich – PhD (Engineering), Head of Engineering and Technical Center. JSC “Belshina” (Minskoe shosse str., 213824, Bobruisk, Republic of Belarus). E-mail: vdv90@mail.ru

Lyushtyk Andrey Yur'yevich – Chief Chemist, Head of Laboratory. JSC “Belshina” (Minskoe shosse str., 213824, Bobruisk, Republic of Belarus). E-mail: jb133xxxx@gmail.com

Shashok Zhanna Stanislavovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shashok@belstu.by

Uss Elena Petrovna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uss@belstu.by

Krotova Ol'ga Aleksandrovna – PhD (Engineering), assistant lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: o.krotova@belstu.by

Поступила 03.04.2019

УДК 678.033.2

**Ж. С. Шашок¹, Н. Р. Прокопчук¹, Е. П. Усс¹,
А. И. Свиницкий², О. С. Николаева², А. В. Хадатович²,
А. В. Крауклис³, В. А. Жданок³**

¹Белорусский государственный технологический университет

²ОАО «ГродноАзот» филиал «Завод Химволокно»

³ООО «Перспективные исследования и технологии»

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА СВОЙСТВА РЕЗИНОКОРДНЫХ СИСТЕМ

Изучено влияние дисперсий наноструктурированных углеродных материалов на прочность связи резины с текстильными кордами различных марок. В качестве объектов исследования использованы пропиточные составы для полиэфирных и полиамидных кордов, в которые вводились водные дисперсии углеродных наноматериалов производства ООО «Передовые исследования и технологии»: УД УНМ с концентрацией 5 г/л и УД «Р» с концентрацией 10 г/л. В ходе предварительных испытаний резинокордных систем выявлено, что применение модифицированного пропиточного состава способствует повышению (на 21,4%) прочности связи резины только с кордом марки 21 КНТС. Результаты расширенных испытаний по определению изменения адгезионных свойств резинокордных систем от количественного содержания наноструктурированных углеродных материалов показали, что в случае применения дисперсий наноматериалов в пропиточном составе для ткани кордной полиэфирной марки 18 ПДУ использование только 125 мл/л дисперсии УД УНМ и 25 мл/л УД «Р» оказывает положительное влияние на показатель прочности связи резины с кордом, так как при этом увеличивается степень покрытия на 15% и прочность связи на 11,3–16,0% в условиях паровоздушного старения. Таким образом, использование наноструктурированных углеродных материалов в пропиточных составах для повышения адгезионных свойств резинокордных систем целесообразно при условии наличия стабильного качественного исходного продукта и установлении конкретных параметров концентрации нанодобавки в пропиточном составе для определенного типа корда при условии корректировки содержания основных компонентов в составе пропитки.

Ключевые слова: наноструктурированный материал, пропиточный состав, текстильный корд, резинокордный образец, прочность связи резины с кордом.

**Zh. S. Shashok¹, N. R. Prokopchuk¹, E. P. Uss¹,
A. I. Svintsitsky², O. S. Nikolaeva², A. V. Khadatovich²,
A. V. Krauklis³, V. A. Zhdanok³**

¹Belarusian State Technological University

²JSC “GrodnoAzot” Branch “Khimvolokno Plant”

³LLD “Advanced Research and Technology”

RESEARCH OF INFLUENCE OF NANOSTRUCTURED CARBON MATERIALS ON PROPERTIES OF RUBBER-CORD SYSTEMS

The effect of dispersions of nanostructured carbon materials on the bonding strength between rubber and textile cords of various types has been studied. Impregnating compounds for polyester and polyamide cords were used as objects of study. Water dispersions of carbon nanomaterials produced by LLD “Advanced Research and Technology” were introduced into impregnating compositions with concentration UD UNM of 5 g/l and UD “P” of 10 g/l. During the preliminary tests of rubber-cord systems it has been established that the use of modified impregnating composition allows to increase (by 21.4%) the bonding strength between rubber and only cord of type 21 KNTS. Using 125 ml/l of UD UNM dispersion and 25 ml / l of UD “P” in the impregnating composition for polyester cord type 18 PDU increases the coverage of cord by 15% and bonding strength by 11.3–16.0% in conditions of vapor-air aging. Thus, the use of nanostructured carbon materials in impregnating compositions to improve the adhesion properties of rubber-cord systems is advisable in the case of stable high-quality starting product and the determination of specific concentration parameters of nano-additives in the impregnating composition for a certain type of cord, when adjusting the content of the main components in this composition.

Key words: nanostructured material, impregnating composition, textile cord, rubber-cord sample, bonding strength between rubber and cord.

Введение. Работоспособность резинокордной системы определяется комплексом химических, физических и механических процессов, происходящих в области контакта дублируемых поверхностей. Главенствующую роль при этом играет химическое и молекулярное взаимодействие между текстильным кордом и резиной, для увеличения которого необходимо применение адгезивов и веществ с активными функциональными группами [1].

Между активными группами волокнообразующих полимеров, адгезива и резины устанавливается взаимодействие, определяющее прочность связи в системе, прочность пленки адгезива и граничного слоя резины. При этом существенную роль играет процесс взаимодиффузии высоко- и низкомолекулярных веществ из волокна, адгезива и резины в граничные области. Происходит также диффузия полимеров адгезива в обкладочную резину. При этом скорость диффузии определяется как молекулярной массой полимера адгезива, так и его совместимостью с полимером обкладочной резины [2].

Зоны контакта резина – адгезив и адгезив – корд характеризуются значительной неоднородностью, наличием микродефектов на разных уровнях и ослабленных мест. На поверхности корда имеются участки, не покрытые адгезивом, а в пленке адгезива – трещины, обусловленные усадочными напряжениями. Кроме того, в граничных областях резинокордной системы могут быть посторонние включения вследствие плохого диспергирования ингредиентов, а также адсорбированные пары, газы, пленки жира [1, 2].

Таким образом, в граничных областях резинокордной системы наряду с установлением тесного контакта между активными компонентами корда и адгезива, адгезива и резины формируются дефекты и слабые граничные слои. Локальные перенапряжения, возникающие в дефектах нагружений резинокордной системы, вызывают разрыв менее прочных лабильных связей. Это приводит к диссипации механической энергии, релаксации напряжений, что уменьшает нагрузку на прочные связи и, следовательно, способствует стабилизации дефектов. Важную роль играет топография межфазных связей. Если они распределяются более равномерно в граничной области, можно ожидать и более равномерного распределения напряжений при нагружении резинокордной системы и, следовательно, большей прочности связи корда с резиной [2].

В связи с этим для дальнейшего повышения прочности связи текстильного корда с резиной необходимо применение более активных компонентов адгезива с функциональными груп-

пами и адгезионноактивных модификаторов резин, способных к образованию как прочных (ковалентных), так и лабильных (ониевых и водородных) связей с волокнообразующими полимерами и резиной. Активность и концентрация функциональных групп в адгезиве и резине должны быть оптимизированы в зависимости от адгезионных свойств корда и требований, предъявляемых к изделиям. При этом синтез более активных адгезивов по сравнению с существующими предпочтительнее, чем применение новых, более активных и, следовательно, более дорогих модификаторов резин, так как расход адгезива на одно изделие значительно меньше. Использование новых адгезионноактивных модификаторов резин в ближайшее время вряд ли целесообразно. По-видимому, будет развиваться тенденция к применению более дешевых специализированных модификаторов, имеющих средство к электродонорным группам адгезива [3].

Основная часть. Целью работы являлось определение влияния отечественных наноструктурированных углеродных материалов на прочность связи резины с текстильным кордом.

Пропиточные составы изготавливались в условиях центральной лаборатории ОАО «Гродно Азот» филиал «Завод Химволокно» и предназначались для пропитки различных видов кордов. Наноструктурированные углеродные материалы были представлены в виде водных дисперсий и непосредственно вводились в готовый пропиточный состав.

Для проведения испытаний в лабораторию филиала «Завод Химволокно» были предоставлены образцы водных дисперсий углеродных наноматериалов производства ООО «Передовые исследования и технологии»:

– УД УНМ с концентрацией 5 г/л (ТУ ВУ 690654933.001-2011);

– УД «Р» с концентрацией 10 г/л (ТУ ВУ 691460594.005-2017).

Определение прочности адгезионного соединения корд – резина необходимо для разработки способов крепления корда к резине, прогнозирования работоспособности армированных резиновых изделий, в частности шин, оценки адгезионной способности армирующих материалов. Прочность связи корда с резиной определяют в статических условиях – при однократном нагружении системы до разрушения, и динамических – при воздействии многократных циклических деформаций [2].

Наибольшее распространение получили статические методы определения прочности связи корда с резиной, основанные на извлечении нити корда из блока резины и фиксации величины необходимого для этого усилия. В СНГ

широко применяется Н-метод (ГОСТ 14863-69 и ГОСТ 23785.7-89).

Недостатком этого метода является повышенная деформация резины и, следовательно, концентрация напряжений в граничной области резины у прорези держателя. Вследствие этого зависимость усилия, требующегося для выдергивания нити, от ее длины, находящейся в контакте с резиной, не является линейной, а само усилие в значительной степени определяется упругими свойствами резины и уменьшается с увеличением ширины прорези.

Лабораторная пропитка проводилась на полиэфирных (18 ПДУ) и полиамидных (30 КНТС, 21 КНТС) кордах. Результаты предварительных испытаний резинокордных образцов представлены в табл. 1.

Согласно полученным данным, выявлено, что на полиэфирном корде при использовании модифицированного пропиточного состава не наблюдается увеличения адгезионных свойств в сравнении с серийно используемым. Аналогичные результаты получены и при тестировании капроновых кордов. Исключение составили только испытания на корде 21 КНТС, проведенные с добавлением в пропиточный состав водной дисперсии углеродных наноматериалов УД УНМ с концентрацией 10 г/л (в соотношении к общему объему пропиточного состава). В данном случае прочность связи резины с кордом увеличилась на 21,4%. Однако при пропитке кордов других марок данный результат не подтверждается.

С целью установления зависимостей изменения адгезионных свойств резинокордных систем от количественного содержания наноструктурированных углеродных материалов в пропиточных составах были проведены расширенные лабораторные испытания по определению прочности резины с кордом.

В связи с этим была проведена лабораторная пропитка нитей ткани кордной (суровой) марки 18 ПДУ составом с добавлением водных дис-

персий углеродных наноматериалов. Для нити контроля использовался пропиточный состав по действующей на предприятии рецептуре для полиэфирных кордов. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Из представленных данных видно, что введение наноструктурированных углеродных материалов в пропиточный состав оказывает неоднозначное влияние на адгезионные свойства резинокордных систем. Результаты Н-test показали, что введение исследуемых наноматериалов во всех дозировках не приводит к повышению связи резины с кордом (изменение показателя находится в пределах до +3,2%), при этом применение 50 мл/л УД УНМ и 75 мл/л УД «Р» в пропиточных составах вызывает уменьшение показателя прочности связи на 5,4–6,5%. Сравнительный анализ результатов испытаний Peel-test показал, что наноматериалы не ухудшают степень покрытия (для всех образцов 100%), но при этом оказывают некоторое влияние на межслоевую прочность скрепления материалов. В данном случае для составов, содержащих УД УНМ, за исключением 25 мл/л, значение прочности связи с резиной уменьшается всего на 0,6–2,9%, а для систем с УД «Р» при введении 25 мл/л показатель прочности связи с резиной увеличивается на 7,0%; при использовании 50 мл/л данный показатель одинаков по сравнению с контрольным образцом и уменьшается на 3,5% при введении 75 мл/л дисперсии.

Определение адгезионных свойств резинокордных систем после паровоздушного старения показало, что применение водной дисперсии УД УНМ в количествах 75 и 125 мл/л позволяет повысить прочность связи резины с полиэфирным кордом на 12,2–16,0%, а в случае УД «Р» увеличение составляет 3,2–11,3%. Следует отметить, что для образцов с УД «Р» в количествах 25 мл/л и 50 мл/л степень покрытия несколько выше (75%) по сравнению с контрольным образцом (50%).

Таблица 1

Результаты испытаний резинокордных образцов (метод «Н-test»)

Показатель	Контроль (min–max)	УД УНМ		УД «Р»	
		10 г/л (min–max)	100 г/л (min–max)	10 г/л (min–max)	100 г/л (min–max)
Прочность связи с резиной, Н	18 ПДУ				
	197,8 (183,8–205,3)	190,5 (176,9–199,9)	195,5 (177,3–205,3)	184,3 (168,1–205,2)	184,9 (166,9–202,0)
	21 КНТС				
	194,0 (162,2–207,7)	235,6 (206,5–235,6)	202,7 (194,4–214,9)	200,7 (194,1–211,8)	201,8 (188,6–216,1)
	30 КНТС				
	237,1 (230,5–246,0)	208,1 (196,7–219,0)	244,5 (238,7–256,4)	242,2 (219,1–255,5)	245,6 (230,0–267,2)

Таблица 2

Результаты испытаний ткани кордной полиэфирной марки 18 ПДУ

Ввод нанодобавок	Прочность связи с резиной, Н			
	H-test (min–max)	Peel-test (степень покрытия, %)	Паровоздушное старение (степень покрытия, %)	Перевулканизация (120°C – 30 мин)
Контроль Состав 20% + + 2% грильбонд	184 (163–192)	171 (100%)	150 (50%)	172 (155–182)
УД УНМ (5 г/л)				
25 мл/л	187 (161–199)	161 (100%)	110 (30–50%)	172 (143–198)
50 мл/л	174 (152–188)	170 (100%)	151 (25–35%)	174 (148–193)
75 мл/л	181 (169–196)	168 (100%)	171 (50%)	167 (137–185)
125 мл/л	189 (183–197)	166 (100%)	174 (50 %)	180 (173–187)
УД «Р» (10 г/л)				
25 мл/л	187 (161–197)	183 (100%)	167 (75%)	175 (158–187)
50 мл/л	190 (188–202)	171 (100%)	167 (75%)	178 (175–181)
75 мл/л	172 (156–187)	165 (100%)	155 (50%)	181 (173–189)

Примечание. Условия вулканизации:

– H-test – 138°C – 45 мин, резиновая смесь ОАО «Белшина»;

– Peel-test – 170°C – 10 мин, резиновая смесь ОАО «Курскрезинотехника».

Испытания резинокордных образцов, полученных в условиях «перевулканизация», показали, что введение водных дисперсий наноструктурированных углеродных материалов в пропиточный состав оказывает незначительное влияние на прочность связи резины с кордом. В данном случае использование дисперсии УД УНМ приводит к изменению показателя прочности от –2,9% до +4,7%, а в случае УД «Р» изменение составляет 1,7–5,2%.

Оценка влияния наноструктурированных углеродных материалов на прочность резинокордных систем проводилась также с использованием нитей ткани кордной (суровой) марки 21 КНТС-П. Для нити контроля применялся пропиточный состав по действующей рецептуре предприятия для полиамидных кордов.

Результаты исследований резинокордных образцов представлены в табл. 3.

Из таблицы видно, что использование водных дисперсий наноструктурированных углеродных материалов в пропиточных составах не оказывает значительного влияния на прочность связи резины с кордом 21 КНТС. В данном случае показатель адгезионных свойств, полученный по H-test для образцов с наноматериалами, изменяется в пределах от –6,0 до +2,3%; для образцов, испытанных по методике Peel-

test, изменение показателя прочности связи с резиной составило от –23,9% (УД УНМ в количестве 50 мл/л) до –4,0% (для УД «Р» в количестве 50 мл/л). Определено значительное ухудшение адгезионных свойств резинокордных систем после паровоздушного старения, прочность связи с резиной уменьшилось до 301–392 Н по сравнению с 486 Н для контрольного образца (на 38,1–19,3% соответственно). При этом испытания образцов, полученных в условиях «перевулканизация», не выявили значительных изменений адгезионных свойств в случае применения в пропиточных составах наноструктурированных углеродных материалов – изменение показателя прочности связи с резиной составило от –3,1% (с УД «Р» в количестве 50 мл/л) до +5,6% (с УД УНМ в количестве 75 мл/л).

Выводы. Введение водных дисперсий наноструктурированных углеродных материалов в пропиточные составы для нитей тканей кордных различных марок оказывает влияние на адгезионные свойства резины с армирующим материалом. При этом изменение прочностных свойств резинокордных систем зависит от типа корда, компонентного состава пропиточного раствора, типа водной дисперсии углеродных наноматериалов и количественного ее введения в пропитку.

Таблица 3

Результаты испытаний ткани кордной марки 21 КНТС

Ввод нанодобавок	Прочность связи с резиной, Н			
	H-test (min–max)	Peel-test (степень покрытия, %)	Паровоздушное старение (степень покрытия, %)	Перевулканизация (120°С – 30 мин)
Контроль Состав 15%	217 (202–225)	373 (50–60%)	486 (75–100%)	196 (179–208)
УД УНМ (5 г/л)				
25 мл/л	204 (170–225)	355 (75%)	326 (100%)	198 (159–208)
50 мл/л	220 (213–222)	284 (75–90%)	316 (50–80%)	201 (186–214)
75 мл/л	222 (213–227)	320 (75%)	392 (50–90%)	207 (190–225)
УД «Р» (10 г/л)				
25 мл/л	210 (195–218)	355 (75%)	307 (90%)	195 (185–209)
50 мл/л	215 (201–234)	358 (80 %)	346 (100%)	190 (157–205)
75 мл/л	212 (196–224)	325 (75–80%)	301 (90%)	194 (186–201)

Примечание. Условия вулканизации:

H-test – 138°С – 45 мин, резиновая смесь ОАО «Белшина»;

Peel-test – 150°С – 30 мин, резиновая смесь ОАО «Белшина».

Выявлено, что использование наноструктурированных материалов в пропиточных составах позволяет увеличить (до 21,4%) прочность связи резины с кордом только в единичных случаях и для определенного типа корда. Результаты расширенных испытаний показали, что в случае применения дисперсий наноматериалов в пропиточном составе для ткани кордной полиэфирной марки 18 ПДУ использование только 125 мл/л дисперсии УД УНМ и 25 мл/л УД «Р» оказывает положительное влияние на показатель прочности связи резины с кордом, так как при этом увеличивается степень покрытия на 15% и прочность связи на 11,3–16,0% в условиях паровоздушного старения.

Использование наноструктурированных углеродных материалов в пропиточных составах для повышения адгезионных свойств резино-кордных систем целесообразно при условии наличия стабильного качественного исходного продукта, установлении конкретных парамет-

ров концентрации нанодобавки в пропиточном составе и ее влияния на изменение адгезионной связи резины с кордом при воздействии различных агрессивных факторов. Решение указанных задач может быть достигнуто путем дополнительной функционализации наноструктурированных углеродных материалов, корректировки концентраций пропиточных составов и проведения расширенных систематизированных испытаний резинокордных образцов, что требует значительных материальных и временных затрат.

Данная работа проводилась в рамках созданной на базе УО «Белорусский государственный технологический университет» отраслевой лаборатории «Инжиниринговый центр по апробации наноматериалов в нефтехимическом и промышленном комплексах» по реализации совместных научно-исследовательских работ с предприятиями концерна «Белнефтехим».

Литература

1. Пичугин А. М. *Материаловедческие аспекты создания шинных резин*: науч. издание. М.: Машиностроение, 2008. 383 с.
2. Шмурак И. Л. *Шинный корд и технология его обработки*. М.: НИИШП, 2007. 220 с.
3. Шмурак И. Л. *Шинный корд и его обработка в начале XXI века (обзор)* // Каучук и резина. 2016. № 1. С. 34–38.

References

1. Pichugin A. M. *Materialovedcheskiye aspekty sozdaniya shinnykh rezin* [Material science aspects of creation of tire rubber]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 2008. 383 p.
2. Shmurak I. L. *Shinnyy kord i tekhnologiya ego obrabotki* [Tire cord and processing technology]. Moscow, NIISHP Publ., 2007. 220 p.

3. Shmurak I. L. Tire cord and its treatment at the beginning of the XXI century (review). *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 2016, no. 1, pp. 34–38 (In Russian).

Информация об авторах

Шашок Жанна Станиславовна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shashok@belstu.by

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com

Усс Елена Петровна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: uss@belstu.by

Свиницкий Андрей Иванович – начальник управления качеством. ОАО «ГродноАзот» филиал «Завод Химволокно» (230026, г. Гродно, ул. Славинского, 4, Республика Беларусь). E-mail: osf@grodno-khim.by

Николаева Ольга Сергеевна – начальник центральной лаборатории. ОАО «ГродноАзот» филиал «Завод Химволокно» (230026, г. Гродно, ул. Славинского, 4, Республика Беларусь). E-mail: clo@grodno-khim.by

Хадатович Анна Витальевна – начальник исследовательской лаборатории физико-механических исследований. ОАО «ГродноАзот» филиал «Завод Химволокно» (230026, г. Гродно, ул. Славинского, 4, Республика Беларусь). E-mail: clo@grodno-khim.by

Крауклис Андрей Владимирович – кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией коллоидных систем. ООО «Перспективные исследования и технологии» (223058, Минская обл., Минский р-н, д. Лесковка, ул. Совхозная, д. 1, к. 4, Республика Беларусь). E-mail: avkrauklis@gmail.com

Жданок Виталий Александрович – главный инженер. ООО «Перспективные исследования и технологии» (223058, Минская обл., Минский р-н, д. Лесковка, ул. Совхозная, д. 1, к. 4., Республика Беларусь). E-mail: zhd1606@mail.ru

Information about the authors

Shasok Zhanna Stanislavovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shashok@belstu.by

Prokopchuk Nikolai Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com

Uss Elena Petrovna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uss@belstu.by

Svintsitsky Andrey Ivanovich – Head of the Quality Management, the Department of JSC “Grodno Azot” Branch “Khimvolokno Plant” (4, Slavinskogo str., 230026, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: osf@grodno-khim.by

Nikolayeva Olga Sergeyevna – Head of the Central Laboratory. JSC “Grodno Azot” Branch “Khimvolokno Plant” (4, Slavinskogo str., 230026, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: clo@grodno-khim.by

Khadatovich Anna Vital'yevna – Head of the Research Laboratory of Physical and Mechanical Research. JSC “Grodno Azot” Branch “Khimvolokno Plant” (4, Slavinskogo str., 230026, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: clo@grodno-khim.by

Krauklis Andrey Vladimirovich – PhD (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory of Colloidal Systems. LLD “Advanced Research and Technology” (1, building 4, Sovkhoznoyaya str., Leskovka, 223058, Minsk district, Minsk region, Republic of Belarus). Email: avkrauklis@gmail.com

Zhdanok Vitaliy Aleksandrovich – Chief engineer. LLD “Advanced Research and Technology” (1, building 4, Sovkhoznoyaya str., Leskovka, 223058, Minsk district, Minsk region, Republic of Belarus). E-mail: zhd1606@mail.ru

Поступила 03.04.2019

УДК 678.046

Е. П. Усс, Ж. С. Шашок, А. В. Касперович, О. А. Кротова
Белорусский государственный технологический университет

**ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РЕЗИН,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ В ОЛИГОМЕРНЫХ СРЕДАХ**

Исследовано влияние низкомолекулярных полиэтиленоксидов с молекулярными массами 400 (ПЭО 400) и 4000 (ПЭО 4000) на эксплуатационные характеристики резин на основе каучуков общего назначения. Образцом сравнения являлись немодифицированные эластомерные композиции, полностью вулканизированные в прессе при температуре $(142 \pm 2)^\circ\text{C}$. Установлено, что модифицирование резин в ПЭО 400 позволяет увеличить стойкость вулканизатов на основе СКИ-3+СКД к воздействию повышенных температур в среде воздуха. Выявлено снижение в 1,16–1,45 раз показателя относительной остаточной деформации сжатия при модифицировании композиций в среде полиэтиленоксидов независимо от их молекулярных характеристик. Это может быть обусловлено влиянием полиэтиленоксидов, обладающих поверхностно-активными свойствами, на процесс окончательного формирования сетчатой структуры и природы образующихся поперечных связей образцов. Показано, что после модифицирования как в среде ПЭО 400, так и в среде ПЭО 400+ПЭО 4000 значение показателя сопротивления истиранию возрастает для резин на основе комбинации каучуков СКС-30-АРКМ-15+СКД в 1,04–1,27 раз. Установлено повышение сопротивления истиранию исследуемых резин при увеличении времени модифицирования в различных олигомерных средах. Определено, что применение более высокомолекулярных фракций полиэтиленоксидов в качестве модифицирующей среды не оказывает существенного влияния на показатель износостойкости исследуемых образцов резин.

Ключевые слова: эластомерная композиция, модификация, полиэтиленоксид, теплостойкость, износостойкость, относительная остаточная деформация сжатия.

E. P. Uss, Zh. S. Shashok, A. V. Kasperovich, O. A. Krotova
Belarusian State Technological University

**PERFORMANCE PROPERTIES OF RUBBER MODIFIED
IN OLIGOMER MEDIA**

The influence of low molecular polyethylene oxides with molecular weights of 400 (PEO 400) and 4000 (PEO 4000) on performance properties of rubbers based on general-purpose rubbers is investigated. An example of comparison was unmodified elastomeric compositions, completely vulcanized in the press at temperature of $(142 \pm 2)^\circ\text{C}$. It is established that modification of rubber in PEO 400 allows to increase the resistance of vulcanizates based on SRI-3 + BR to elevated temperatures in the air. A decrease in the relative compression set by modification of compositions in the polyethylene oxide, regardless of their molecular characteristics, by 1.16–1.45 times is revealed. It may be caused by influence of polyethylene oxides with surface-active properties on the final formation of cross-linked structure and the nature of cross links in the samples. It is shown that after modification in the environment of PEO 400 and PEO 400+PEO 4000 the value of the abrasion resistance index increases for rubbers based on combination of SBR-30-ARKM-15+BR by 1.04–1.27 times. The increase in abrasion resistance of the studied rubbers with increasing modification time in various oligomer media is established. It is determined that the use of higher molecular weight fractions of polyethylene oxides as a modifying environment does not have a significant impact on tear resistance of the studied rubber samples.

Key words: elastomeric composition, modification, polyethylene oxide, heat resistance, tear resistance, compression set.

Введение. Для получения резин с новыми свойствами или повышенного качества перспективным направлением является использование в эластомерных композициях олигомерных добавок различного строения [1]. Известно [2, 3], что многие олигомеры являются добавками полифункционального действия. Например, олигоэфиракрилаты являются пластификаторами при переработке и усиливающими на-

полнителями в вулканизированной композиции; олигоэтилены облегчают переработку смесей и защищают резины от озонного растрескивания; олигоэтиленкарбоновые кислоты и олигоалкиленгликоли не только понижают вязкость резиновых смесей, но и воздействуют на сшивание каучука, повышая эффективность использования вулканизирующих систем [2, 3]. Перспективным направлением является применение в про-

изготовлении резиновых изделий олигомерных сред с функциональными группами, которые использовались бы еще в качестве компонентов смазки [1, 4]. Среди вышеописанных олигомеров данному требованию удовлетворяют насыщенные сложные и простые полиэферы [1].

Наибольшее распространение среди представителей простых полиэфиров получили полиэтиленоксиды (ПЭО). Полиэтиленоксиды, обладающие свойствами поверхностно-активных веществ (ПАВ), используются в составе рецептов резиновых смесей. Причем эффективность действия полиэтиленоксидов как ПАВ в эластомерных композициях прежде всего зависит от их молекулярной массы и полярности каучука. Так, ПЭО находит применение в качестве активатора вулканизации, диспергатора светлых наполнителей, полярного агента, обеспечивающего повышение температуры профиля при прохождении через микроволновой поток в СВЧ-линиях [5]. В связи с тем, что в рецептурах эластомерных композиций низкомолекулярные полиэтиленоксиды проявляют полифункциональное действие, например, активатора вулканизации, диспергатора наполнителей, пластификатора, регулирующего реологические и релаксационные свойства эластомеров, делает перспективным их применение в качестве жидкофазной среды для осуществления модифицирования эластомерных материалов.

Основная часть. Целью данной работы являлось исследование влияния низкомолекулярных полиэтиленоксидов, с различными характеристиками, на эксплуатационные свойства резин на основе каучуков общего назначения.

Объектами исследования являлись наполненные эластомерные композиции на основе комбинации синтетических полиизопренового и полибутадиенового каучуков, предназначенные для производства резиновых виброизоляторов для автотракторной техники. Наполненные композиции на основе комбинации синтетических бутадиен-стирольного и полибутадиенового каучуков нашли применение в производстве резинотехнических изделий повышенной износостойкости. Образцом сравнения являлись немодифицированные образцы композиций на основе каучуков общего назначения, полностью свулканизованные в прессе при температуре $(142 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Модифицирование исследуемых эластомерных композиций в олигомерной среде осуществляли следующим образом: вначале образцы вулканизовали в прессе при температуре $(142 \pm 2)^\circ\text{C}$ до достижения минимальной степени вулканизации, при которой достигалась необходимая каркасность и монолитность образ-

цов. Кроме того, создание такой редкосетчатой структуры образцов будет оказывать существенное влияние на характер диффузии олигомерных молекул в поверхностные слои эластомерных материалов. После вылежки образцы выдерживали в ненапряженном состоянии в среде олигомерного модификатора при температуре $(140 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение $((30-90) \pm 0,5)$ мин. В качестве модификаторов были выбраны низкомолекулярные полиэтиленоксиды с молекулярными массами 400 (ПЭО 400) и 4000 (ПЭО 4000). Полиэтиленоксид 400 представляет собой бесцветную вязкую жидкость, а полиэтиленоксид 4000 – воскообразные чешуйки белого цвета [10]. Для обеспечения необходимых вязкостно-температурных характеристик модификаторов применяли индивидуальный полиэтиленоксид 400 и его комбинацию с полиэтиленоксидом 4000.

Изменение деформационно-прочностных характеристик образцов после термического старения в среде воздуха при температуре $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение (72 ± 1) ч определяли с помощью разрывной машины Тензометр Т 220 DC в соответствии с ГОСТ 9.024-74. Способность вулканизатов сохранять эластические свойства после старения в сжатом состоянии оценивали по величине относительной остаточной деформации сжатия (ООДС) в соответствии с ГОСТ 9.029-74 в течение $(24 \pm 0,5)$ ч при температурах $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$ для резин на основе комбинации каучуков СКИ-3+СКД. Определение сопротивления резин на основе СКС-30-АРКМ-15+СКД истиранию при скольжении проводилось на машине МИ-2 согласно ГОСТ 426-77.

Под влиянием кислорода и тепла в резине развиваются окислительные процессы, являющиеся главной причиной теплового старения резин. Окисление каучуков и резин представляет собой цепной радикальный процесс с вырожденными разветвлениями. Тепловое старение большинства резин на основе синтетических каучуков характеризуется резким структурированием материала, снижением эластичности и увеличением жесткости. В то же время в резинах на основе натурального каучука, а также синтетического полиизопрена и бутилкаучука преобладающим является процесс деструкции, выражающийся в уменьшении напряжения при удлинении и сопротивлении разрыву, а также в увеличении остаточной деформации [6]. На рис. 1–2 представлены зависимости изменения показателя относительного удлинения при разрыве резин на основе каучуков общего назначения от времени модифицирования и типа модифицирующей среды.

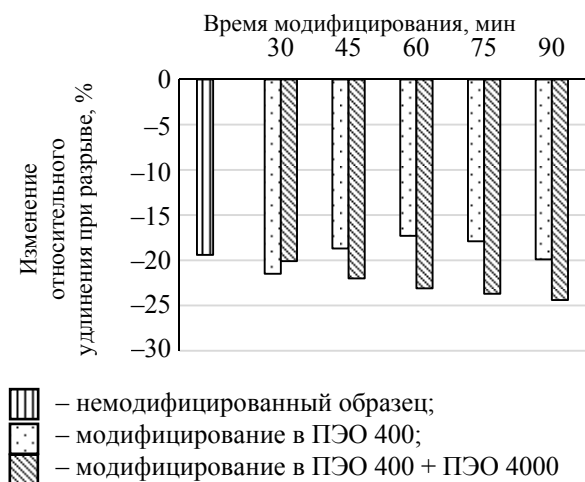


Рис. 1. Зависимость изменения относительного удлинения при разрыве резин на основе SKI-3+СКД от времени модифицирования и модифицирующей среды

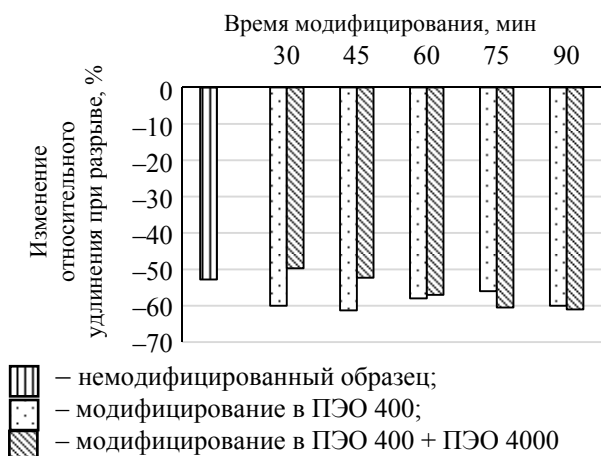


Рис. 2. Зависимость изменения относительного удлинения при разрыве резин на основе SKC-30-APKM-15+СКД от времени модифицирования и модифицирующей среды

Анализ данных показал, что модифицированные вулканизаты на основе комбинации каучуков SKC-30-APKM-15+СКД более подвержены тепловому старению по сравнению с немодифицированным образцом. При этом наибольшее снижение стойкости к воздействию повышенных температур выявлено для образца резины, модифицированного в среде ПЭО 400. Определено, что в случае модифицирования образцов в комбинированной среде с увеличением времени выдержки теплостойкость резин ухудшается. Следует отметить, что при времени модифицирования 30–45 мин показатель стойкости находится на уровне образца сравнения. Так, изменение показателя относительного удлинения при разрыве для немодифицированного образца равно $-52,8\%$, а для модифицированного в течение 30–45 мин составляет $-49,7$ и

$-53,3\%$ соответственно. В то же время влияние модифицирования на стойкость к тепловому старению у образцов на основе комбинации каучуков SKI-3+СКД неоднозначно. Установлено, что образец, модифицированный в среде ПЭО 400, имеет большую стойкость к термическому старению, по сравнению с немодифицированным образцом. В данном случае изменение показателя относительного удлинения при разрыве после старения в воздушной среде для образца, модифицированного в ПЭО 400 в течение 60 мин, составляет $-17,3\%$, а для образца сравнения $-19,4\%$. Однако модифицирование в комбинированной среде приводит к некоторому снижению стойкости резин на основе SKI-3+СКД к воздействию повышенных температур. Такой характер изменения свойств исследуемых резин может быть обусловлен микроструктурой эластомерных матриц, характером диффузионных процессов олигомерных модификаторов на стадии модифицирования, их совместимостью с полимером, а также изменением густоты, количества дефектов в образующейся пространственной сетке и природы поперечных связей в результате воздействия среды на процесс вулканизации. Таким образом, результаты исследований показали, что модифицирование только в среде ПЭО 400 позволяет получать резины на основе SKI-3+СКД более стойкие к воздействию повышенных температур в среде воздуха по сравнению с немодифицированным образцом.

Остаточные деформации необходимо определять после полного завершения медленных процессов восстановления структуры при самопроизвольном восстановлении прежних формы и размеров образцов. Остаточные деформации проявляются в разнашиваемости изделий, эксплуатирующихся в условиях нагружения. Это – отрицательное явление, особенно опасное для цельнорезиновых деталей типа амортизаторов или уплотнителей [7]. В связи с этим определение показателя относительной остаточной деформации сжатия (ООДС) эластомерных композиций на основе комбинации SKI-3+СКД представлялось актуальным. В табл. 1 приведены данные исследования влияния типа модифицирующей среды на показатель ООДС исследуемых резин.

Анализ полученных данных показал, что модифицирование в среде полиэтиленоксидов независимо от их молекулярных характеристик приводит к снижению показателя ООДС по сравнению с немодифицированным образцом. Наиболее низкие значения показателя выявлены при модифицировании образцов в среде ПЭО 400. В данном случае показатель ООДС образцов модифицированных резин более чем в

1,36 раза ниже, чем у образца сравнения. Для образцов, модифицированных в комбинированной среде, снижение показателя составляет 1,16–1,45 раза. Установлено, что с увеличением времени модифицирования в среде ПЭО 400 от 30 до 90 мин показатель ООДС резин уменьшается от 14,5 до 10,4%. Однако в случае применения комбинации ПЭО 400 и ПЭО 4000 зависимость изменения показателя ООДС от времени выдержки в олигомерной среде имеет экстремальный характер с минимальным значением, равным 13,6%, при времени 60 мин.

Таблица 1

Относительная остаточная деформация сжатия резин

Время модифицирования, мин	ООДС резин, модифицированных в среде, %	
	ПЭО 400	ПЭО 400 + ПЭО 4000 (70:30 мас. %)
Немодифицированный образец	19,7	
30	14,5	17,0
45	13,2	15,1
60	11,7	13,6
75	11,5	15,8
90	10,4	16,1

Таким образом, установлено, что модифицирование в исследуемых олигомерных средах резин на основе СКИ-3 и СКД приводит к существенному снижению уровня накопления остаточных деформаций при сжатии. Изменение показателя ООДС модифицированных резин может быть обусловлено влиянием полиэтиленоксидов, обладающих поверхностно-активными свойствами, на процесс окончательного формирования сетчатой структуры и природы образующихся поперечных связей образцов.

Истирание резин в различных узлах трения осуществляется при разных механических напряжениях, тепловых состояниях, в газовой и жидкой средах. На износостойкость резин кроме структуры каучука влияют также технологические (степень диспергирования наполнителя, однородность смешения и др.) и внешние факторы (температура, контактное давление, рабочая среда). В процессе износа могут изменяться структура и свойства поверхностного слоя резины (его толщина порядка десятков мкм), что может привести к существенному снижению сопротивления истиранию в процессе износа [8–10]. В табл. 2 представлены результаты испытаний исследуемых резин на основе СКС-30-АРКМ-15+СКД на стойкость к истиранию.

Таблица 2

Результаты исследований влияния олигомерных сред на сопротивление истиранию резин

Наименование образца	Время модифицирования, мин	Сопротивление истиранию, ТДж/м ³
Немодифицированный	–	10,3
Среда ПЭО 400		
Модифицированный	30	10,7
	45	11,1
	60	11,2
	75	12,4
	90	13,1
Среда ПЭО 400 + ПЭО 4000		
Модифицированный	30	10,3
	45	10,8
	60	11,1
	75	11,8
	90	11,8

На основании проведенных исследований установлено, что после модифицирования как в среде ПЭО 400, так и в среде ПЭО 400 + ПЭО 4000 значение показателя сопротивления истиранию возрастает для резин на основе комбинации каучуков СКС-30-АРКМ-15+СКД в 1,04–1,27 раза. Определено, что с увеличением времени модифицирования в различных олигомерных средах наблюдается увеличение сопротивления истиранию исследуемых резин. Показано, что применение более высокомолекулярных фракций полиэтиленоксидов в качестве модифицирующей среды не оказывает существенного влияния на показатель износостойкости исследуемых образцов резин. Наибольшее увеличение показателя в 1,15 раза выявлено при времени модифицирования 75–90 мин. Такой характер изменения износостойкости резин в зависимости от времени модифицирования может быть связан с внедрением большего количества модифицирующей среды в поверхностные слои эластомерной матрицы, что оказывает влияние как на формирование пространственной структуры поверхностных слоев резин на основе каучуков общего назначения, так и на механизм трения. Наличие модифицирующей среды в поверхностных слоях испытуемых образцов может способствовать перераспределению нагрузки, а следовательно и более равномерной деформации их поверхности, что приводит к увеличению показателя сопротивления резин истиранию.

Заключение. Установлено, что модифицирование в олигомерных средах оказывает влияние на эксплуатационные характеристики эластомерных материалов на основе каучуков общего назначения. При этом наибольшее изме-

нение характеристик резин выявлено в случае использования низкомолекулярного полиэтиленоксида с молекулярной массой 400. Определено, что наилучшей стойкостью к воздействию повышенных температур в среде воздуха обладают образцы резин на основе СКИ-3+СКД, модифицированные в ПЭО 400 течение

60 мин. Выявлено, что модифицирование в олигомерных средах на основе полиэтиленоксидов приводит к снижению уровня накопления остаточных деформаций сжатия резин на основе СКИ-3+СКД более чем в 1,16 раз, увеличению показателя износостойкости резин на основе СКС-30-АРКМ-15+СКД в 1,04–1,27 раз.

Литература

1. Донцов А. А., Канаузова А. А., Литвинова Т. В. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий. М.: Химия, 1986. 216 с.
2. Аркина С. Н., Губер Ф. Б., Шалыганов Э. Ф. Реологические свойства резиновых смесей, содержащих олигоэфиракрилаты // Каучук и резина. 1973. № 10. С. 12–15.
3. Особенности структурообразования серных вулканизатов бутадие-нитрильных каучуков с полиоксиэтиленгликолями / А. Г. Фомин [и др.] // Каучук и резина. 1980. № 10. С. 12–15.
4. Дымент О. М., Казанский К. С., Мирошников А. М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М.: Химия, 1976. 376 с.
5. Осошник И. А., Шутилин Ю. Ф., Карманова О. В. Производство резиновых технических изделий: учеб. пособие. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2007. 972 с.
6. Справочник резинщика. Материалы резинового производства / П. И. Захарченко [и др.]. М.: Химия, 1971. 608 с.
7. Лабораторный практикум по технологии резины / Н. Д. Захаров [и др.]. М.: Химия, 1976. 240 с.
8. Федюкин Д. Л., Махлис Ф. А. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия, 1985. 240 с.
9. Зувев Ю. С., Дегтева Т. Г. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях. М.: Химия, 1986. 264 с.
10. Бартнев Г. М., Лаврентьев В. В. Трение и износ полимеров. Л.: Химия, 1972. 240 с.

References

1. Doncov A. A., Kanauzova A. A., Litvinova T. V. *Kauchuk-oligomernyye kompozitsii v proizvodstve rezinovykh izdeliy* [Rubber-oligomeric compositions in the manufacture of rubber products]. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 216 p.
2. Arkina S. N., Guber F. B., Shalyganov Je. F. Rheological properties of rubber compounds containing olygoesteracrylates. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 1973, no. 10, pp. 12–15 (In Russian).
3. Fomin A. G., Doncov A. A., Novickaja S. P., Klochko V. V. Features of structure formation of sulfuric vulcanizates of butadiene-nitrile rubbers with polyoxyethylene glycols. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 1980, no. 10, pp. 12–15 (In Russian).
4. Dyment O. M., Kazanskij K. S., Miroshnikov A. M. *Glikoli i drugiye proizvodnye okisey etilena i propilena* [Glycols and other derivatives of oxides of ethylene and propylene]. Moscow, Khimiya Publ., 1976. 376 p.
5. Ososhnik I. A., Shutilin Ju. F., Karmanova O. V. *Proizvodstvo rezinovykh tekhnicheskikh izdeliy: uchebnoe posobie* [Production of rubber technical products: textbook]. Voronezh, Voronezh. gos. tekhnol. akad. Publ., 2007. 972 p.
6. Zaharchenko P. I., Jashunskaja F. I., Evstratov V. F., Orlovskij P. N. *Spravochnik rezinshchika. Materialy rezinovogo proizvodstva* [Rubber guide. Materials of rubber production]. Moscow, Khimiya Publ., 1971. 608 p.
7. Zaharov N. D., Belozarov N. V., Chernyh Z. V., Ovchinnikova V. N., Poljak M. A. *Laboratornyy praktikum po tekhnologii reziny* [Laboratory workshop on the technology of rubber]. Moscow, Khimiya Publ., 1976. 240 p.
8. Fedjukin D. L., Mahlis F. A. *Tekhnicheskiye i tekhnologicheskiye svoystva rezin* [Technical and technological properties of rubbers]. Moscow, Khimiya Publ., 1985. 240 p.
9. Zuev Ju. S., Degteva T. G. *Stoykost' elastomerov v ekspluatatsionnykh usloviyakh* [The durability of elastomers in a production environment]. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 264 p.
10. Bartnev G. M., Lavrent'ev V. V. *Treniye i iznos polimerov* [Friction and wear of polymers]. Leningrad, Khimiya Publ., 1972. 240 p.

Информация об авторах

Усс Елена Петровна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: uss@belstu.by

Шашок Жанна Станиславовна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shashok@belstu.by

Касперович Андрей Викторович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: andkasp@belstu.by

Кротова Ольга Александровна – кандидат технических наук, ассистент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: o.krotova@belstu.by

Information about the authors

Uss Elena Petrovna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uss@belstu.by

Shashok Zhanna Stanislavovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shashok@belstu.by

Kasperovich Andrey Victorovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andkasp@belstu.by

Krotova Olga Aleksandrovna – PhD (Engineering), Assistant, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: o.krotova@belstu.by

Поступила 03.04.2019

УДК 678.046

Е. П. Усс, Ж. С. Шашок, О. А. Кротова
Белорусский государственный технологический университет

СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ СО СТАБИЛИЗИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ

Исследована возможность применения имидопроизводной стабилизирующей добавки в рецептурах резиновых смесей на основе комбинации синтетических полиизопренового и полибутадиенового каучуков; выявлено ее влияние на стойкость резин к воздействию температурно-силовых полей. Стабилизирующая добавка получена в результате взаимодействия изобутилена и малеинового ангидрида в присутствии аминоксодержащего соединения. Образцом сравнения являлась эластомерная композиция с промышленной стабилизирующей системой, включающей химические (дусантокс 6PPD и ацетонанил Н) и физический (защитный воск Окерин) противостарители. Установлено, что частичная замена дусантокс 6PPD и ацетонанил Н на опытную добавку обеспечивает повышение до 15,6% упруго-прочностных показателей при нормальных условиях испытания. Выявлено снижение модуля при 300%-м удлинении образцов резин, что может быть обусловлено пластифицирующим действием стабилизирующей добавки. Показано, что введение исследуемой добавки способствует увеличению до 12,9% значения плотности поперечного сшивания резин по сравнению с образцом, содержащим промышленные противостарители. Определено, что частичная замена химического противостарителя ацетонанила Н на 25 и 50% исследуемой стабилизирующей добавкой приводит к сохранению упруго-прочностных свойств резин после термоокислительного старения на уровне образца сравнения.

Ключевые слова: эластомерная композиция, стабилизирующая добавка, упруго-прочностные свойства, плотность сшивания, теплостойкость.

E. P. Uss, Zh. S. Shashok, O. A. Krotova
Belarusian State Technological University

PROPERTIES OF ELASTOMERIC COMPOSITIONS WITH STABILIZING ADDITIVES

The possibility of using imide stabilizing additives in rubber mixtures based on combination of synthetic polyisoprene and polybutadiene rubbers has been investigated; the influence of the additive on rubber resistance to the effects of temperature-force fields has been established. The stabilizing additive is obtained by interaction of isobutylene and maleic anhydride in the presence of an iminocontaining compound. An example of comparison was an elastomeric composition with an industrial stabilizing system including chemical (dusantox 6PPD and acetonyl N) and physical (protective wax Okerin) stabilizers. It was established that the partial replacement of dusantox 6PPD and acetonyl N by experimental additive provides an increase of up to 15.6% of elastic and strength parameters under normal test conditions. A decrease in modulus at 300% elongation of rubber samples was revealed, what may be caused by the plasticizing effect of the stabilizing additive. It was shown that the using of the studied additive in all studied dosages contributes to an increase of up to 12.9% of the crosslink density of rubbers in comparison with the sample containing industrial stabilizers. It was determined that the partial replacement of chemical antioxidant acetonyl N by 25 and 50% of the studied stabilizing additive leads to the preservation of elastic and strength properties of rubbers after thermooxidative aging at the level of reference sample.

Key words: elastomeric composition, stabilizing additive, elastic and strength properties, crosslink density, heat resistance.

Введение. При длительном хранении или эксплуатации каучуков, резин и резиновых изделий неизбежно происходит процесс старения под воздействием различных факторов: механических нагрузок, циклических деформаций, воздействия кислорода, озона, тепла, света и др., приводящих к снижению их сроков службы и хранения. Эти факторы, действуя

раздельно или в совокупности, вызывают в полимерах развитие необратимых химических реакций двух типов: деструкции, протекающей с разрывом химических связей в макромолекулах и приводящей к уменьшению степени полимеризации и молекулярной массы полимера, и структурирования, когда происходит сшивание цепей, что приводит к увеличению густоты пространственной сетки. Изменение молекулярной структуры приводит к изменениям в

свойствах полимерного материала: теряется эластичность, повышается жесткость и хрупкость, снижается механическая прочность, ухудшаются диэлектрические показатели, изменяется цвет, гладкая поверхность становится шероховатой и т. д. [1, 2].

Одним из наиболее распространенных и опасных видов старения резин является старение, протекающее под влиянием атмосферного озона, приводящее к растрескиванию и разрушению резин из ненасыщенных каучуков, находящихся в напряженном состоянии [3]. Эффективным способом стабилизации свойств резин при действии атмосферных факторов является совместное применение химических и физических противостарителей. В данном случае действие химических противостарителей сводится к ингибированию процессов деструкции макромолекул каучуков. В то же время физические противостарители мигрируют к поверхности резин и образуют на ней защитную пленку, препятствующую взаимодействию озона с каучуком [4, 5]. В настоящее время ведется активный поиск новых высокоэффективных соединений, позволяющих повысить стойкость эластомерных материалов к внешним воздействиям и расширить области применения изделий на их основе [6–11]. В связи с этим расширение ассортимента стабилизирующих добавок для эластомерных композиций с целью повышения качества готовых изделий является весьма актуальной задачей.

Основная часть. Целью работы являлось исследование возможности применения имида-производной стабилизирующей добавки в резиновых смесях на основе каучуков общего назначения и оценка ее влияния на стойкость резин к воздействию температурно-силовых полей.

Объектами исследования являлись наполненные эластомерные композиции на основе комбинации синтетических полиизопренового и полибутадиенового каучуков, предназначенные для изготовления изделий, работающих в динамических условиях при тепловом и атмосферном воздействии. В качестве стабилизирующей добавки использовали олигомерное имидазное производное, полученное в результате взаимодействия изобутилена и малеинового ангидрида в присутствии аминоксодержащего соединения. Известно [12–13] применение исследуемых веществ в качестве присадок к моторным маслам, обладающих диспергирующим действием ввиду своих поверхностно-активных свойств. Кроме того, данные вещества способны замедлять процессы окисления углеводородных масел и нейтрализовать образующиеся кислоты. Образцом сравнения являлась эластомерная композиция с промышленной стабили-

зирующей системой, включающей химические (дусантокс 6PPD и ацетонанил Н) и физический (защитный воск Окерин) противостарители. Применение ацетонанила Н в сочетании с дусантоксом 6PPD обеспечивает синергический эффект в защитном действии, в результате чего резко увеличивается тепло-, озоностойкость и усталостная выносливость [14]. Содержание промышленных противостарителей в исследуемой резиновой смеси обусловлено, прежде всего, условиями эксплуатации резиновых изделий и составляет 2,5, 2,0 и 2,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука для дусантокса 6PPD, ацетонанила Н и окерина соответственно. Имида-производную стабилизирующую добавку вводили в образцы исследуемых эластомерных композиций взамен 25 и 50%-го содержания промышленных химических противостарителей. Для улучшения потребительских свойств исследуемой стабилизирующей добавки в нее введено около 10% мас. предельных углеводов, что позволило в равнозначной степени снизить содержание промышленного физического противостарителя.

Упруго-прочностные характеристики образцов определяли на разрывной машине Тензометр Т 220 DC в соответствии с ГОСТ 270-75. Стойкость образцов к термическому старению в среде воздуха оценивали по изменению относительного удлинения при разрыве и условной прочности при растяжении после выдержки их в термостате при температуре $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение (72 ± 1) ч, испытание проводили в соответствии с ГОСТ 9.024-74. Твердость по Шор А вулканизатов измеряли на приборе DIGI-TEST Автомат по ГОСТ 263-75. Влияние стабилизирующих добавок на параметры вулканизационной сетки наполненных резин оценивали по значениям плотности поперечных сшивок, рассчитанных по уравнению Флори – Ренера на основании данных равновесного набухания образцов в толуоле.

Прочность является основной характеристикой конструкционных материалов и определяет сопротивление материала разрушению под влиянием механических воздействий, характеризующихся предельным для данного режима нагружения напряжением, при котором происходит разрушение [15]. Прочностные показатели широко используются для количественной оценки свойств резин и каучуков, при разработке новых рецептур резиновых смесей и подборе оптимальных условий вулканизации, а также для контроля качества резин различного назначения и т. д. Результаты исследования физико-механических показателей резин со стабилизирующими добавками представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-механические показатели резин со стабилизирующими добавками

Наименование противостарителя	Соотношение компонентов	Условное напряжение при 300%-м удлинении, МПа	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость резин, усл. ед. Шор А
Образец сравнения	–	5,9	16,9	640,0	46,8
Стабилизирующая добавка, дусантокс 6PPD, ацетонанил Н	0,25:0,75:1	4,5	18,6	720,0	48,0
	0,5:0,5:1	5,2	18,8	720,0	46,8
	0,25:1:0,75	5,3	16,8	630,0	50,9
	0,5:1:0,5	4,7	18,7	740,0	48,1

Анализ результатов испытаний физико-механических свойств показал, что введение исследуемой стабилизирующей добавки приводит к некоторому снижению показателя условного напряжения при 300%-м удлинении. Наилучшие значения показателя достигаются для образцов резин, содержащих имидопроизводную стабилизирующую добавку при замене 25%-го содержания ацетонанила Н и 50%-го дусантокса 6PPD. Однако в случае комбинации компонентов в соотношениях 0,25:0,75:1 и 0,5:1:0,5 наблюдается снижение значений условного напряжения при 300%-м удлинении на 20,3–23,7%. Снижение модуля при 300%-м удлинении образцов резин может быть обусловлено проявлением пластифицирующего действия стабилизирующей добавки, обладающей свойствами поверхностно-активных веществ. В то же время использование исследуемых добавок при частичной замене промышленных химических противостарителей способствует увеличению до 11,2% значения условной прочности при растяжении и до 15,6% значения относительного удлинения при разрыве. Следует отметить, что образец резины, содержащей исследуемую добавку при замене 25%-го содержания ацетонанила Н, обеспечивает комплекс физико-механических показателей на уровне образца сравнения. Установлено, что наибольшее влияние на изменение показателя твердости по Шору А оказывает введение стабилизи-

рующей добавки с заменой 25%-го содержания ацетонанила Н. В данном случае увеличение значения показателя твердости резин составляет 4,1 ед. Шор А по сравнению с резинами, содержащими промышленные противостарители. Такой характер изменения свойств резин с исследуемой имидопроизводной стабилизирующей добавки, вероятно, связан с участием данной олигомерной добавки в процессе вулканизации и изменением структуры сетки и типа образующихся поперечных связей.

Результаты исследования влияния стабилизирующих добавок на характеристики вулканизационной сетки резин представлены в табл. 2.

Как видно из данных, представленных в табл. 2, введение стабилизирующей добавки во всех исследуемых дозировках способствует некоторому увеличению (до 12,9%) значения плотности поперечного сшивания резин по сравнению с образцом, содержащим промышленные противостарители. Увеличение плотности сшивания, возможно, связано с проявлением стабилизирующей добавкой поверхностно-активных свойств в исследуемой эластомерной композиции и ее влиянием на распределение компонентов вулканизирующей группы в объеме полимерной матрицы. Кроме того, исследуемая олигомерная добавка может также оказывать влияние и на процесс формирования сетчатой структуры вулканизата и природу образующихся при вулканизации поперечных связей.

Таблица 2

Характеристика вулканизационной сетки резин со стабилизирующими добавками

Наименование противостарителя	Соотношение компонентов	M_c , г/моль	$\nu \cdot 10^5$, моль/см ³	$n \cdot 10^{-19}$, см ⁻³
Образец сравнения	–	14 780,0	6,22	3,74
Стабилизирующая добавка, дусантокс 6PPD, ацетонанил Н	0,25:0,75:1	14 090,0	6,53	3,93
	0,5:0,5:1	13 794,0	6,67	4,02
	0,25:1:0,75	13 110,0	7,02	4,22
	0,5:1:0,5	14 037,0	6,56	3,95

Примечание. M_c – средняя молекулярная масса отрезка цепи между узлами сетки, г/моль; n – концентрация поперечных связей, см⁻³; ν – плотность поперечного сшивания, моль/см³.

Таблица 3

Влияние содержания стабилизирующих добавок на коэффициенты сохранения упруго-прочностных показателей резин

Наименование противостарителя	Соотношение компонентов	Коэффициент теплостойкости	
		по условной прочности при растяжении	по относительному удлинению при разрыве
Образец сравнения	–	0,96	0,92
Стабилизирующая добавка, дусантокс 6PPD, ацетонанил Н	0,25:0,75:1	0,96	0,79
	0,5:0,5:1	0,94	0,76
	0,25:1:0,75	0,99	0,90
	0,5:1:0,5	0,99	0,91

Одной из основных характеристик действия противостарителей является сохранение прочностных характеристик после воздействия повышенных температур и агрессивных сред. В процессе эксплуатации при воздействии указанных факторов возможна быстрая потеря противостарителя, что может вызвать разрушение изделия [2]. При действии повышенных температур в каучуках происходит разрыв углерод-углеродных связей в цепи или отрыв водорода от СН-группы, что сопровождается образованием свободных радикалов. В результате этих процессов протекает деструкция макромолекул, происходит выделение жидких и газообразных продуктов, мономеров, циклических структур, олигомеров. Возможно также беспорядочное сшивание макромолекул за счет взаимодействия полимерных радикалов и образование разветвленных и сшитых структур [16]. Характер и скорость этих процессов зависят от типа каучука, состава резиновой смеси, температуры, механического воздействия, окружающей среды [2]. Количественной характеристикой теплостойкости служит коэффициент теплостойкости (коэффициент старения), под которым понимают отношение показателей каких-либо механических свойств после старения к тем же показателям до старения [16]. В табл. 3 приведены результаты исследований стойкости резин к воздействию повышенной температуры в среде воздуха при температуре $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение (72 ± 1) ч.

Анализ полученных данных, представленных в табл. 3, показал, что частичная замена химического противостарителя ацетонанила Н на 25 и 50% исследуемой стабилизирующей добавкой приводит к сохранению упруго-прочностных свойств резин после термоокислительного старения на уровне образца сравнения. В данном случае для образцов резин, содержащих стабилизирующую добавку, дусантокс 6PPD и ацетонанил Н, в соотношениях 0,25:1:0,75 и 0,5:1:0,5 значения коэффициентов теплостойкости по условной прочности при растяжении составляют 0,99, а по относитель-

ному удлинению при разрыве – 0,90 и 0,91 соответственно. Для образца сравнения значения коэффициентов теплостойкости равны 0,92–0,96. В случае замены дусантокса 6PPD на опытную добавку при всех соотношениях выявлено снижение показателя относительного удлинения при разрыве в большей степени по сравнению с образцом, содержащим промышленные противостарители в исходных дозировках. Эффективность действия исследуемой стабилизирующей добавки в составе эластомерных композиций на основе комбинации синтетических полиизопренового и полибутадиенового каучуков, прежде всего, связана с их химическим строением, определяющим механизм их защитного действия в процессе термоокисления. Кроме того, концентрация поперечных связей может оказывать некоторое влияние на тепловое старение резин на основе непредельных каучуков. Известно [16], что наибольшая стойкость к старению наблюдается в оптимальном вулканизации, поскольку при очень больших концентрациях сшивок увеличивается неоднородность сеток, которая неблагоприятно сказывается на всех свойствах резин. Снижение теплостойкости резин может быть также связано с особенностями природы поперечных связей вулканизационной сетки в случае замены дусантокса 6PPD на исследуемую стабилизирующую добавку.

Заключение. Таким образом, результаты исследования влияния имидапроизводной стабилизирующей добавки на свойства эластомерных композиций на основе комбинации каучуков общего назначения показали перспективность применения данных добавок в качестве противостарителей резин. Установлена высокая эффективность комбинаций опытной добавки, дусантокса 6PPD и ацетонанила Н в соотношениях 0,25:1:0,75 и 0,5:1:0,5 в исследуемых наполненных резинах при снижении содержания на 10% промышленного физического противостарителя – защитного воска Окерина. Введение опытной добавки в указанных дозировках в эластомерные композиции

приводит к повышению упруго-прочностных характеристик до 15,6%, а также обеспечивает защиту резин от термоокислительного старения на достаточно высоком уровне. Выявлено, что введение стабилизирующей добавки во

всех исследуемых дозировках способствует увеличению до 12,9% значения плотности поперечного сшивания резин по сравнению с образцом, содержащим промышленные противостарители.

Литература

1. Брацыхин Е. А., Шульгина Э. С. Технология пластических масс. Изд. 3. Ленинград: Химия, 1982. 328 с.
2. Федюкин Д. Л., Махлис Ф. А. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия, 1985. 240 с.
3. Пичугин А. М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. М.: Научное издание, 2008. 383 с.
4. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов: учеб. для вузов. М.: Истек, 2009. 502 с.
5. Зув Ю. С. Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации. М.: Химия, 1980. 288 с.
6. Влияние композиций антиоксидантов, содержащих метилбензилированные фенолы, на стабильность свойств резин на основе каучуков общего назначения / Д. П. Шалымина [и др.] // Вестник Казан. технол. ун-та. 2011. Т. 14, № 6. С. 162–165.
7. Дорофеев А. Н., Курлянд С. К., Земский Д. Н. Влияние нового противостарителя на физико-механические свойства резин // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18, № 4, С. 128–129.
8. Чиркова Ю. Н., Дорофеев А. Н., Гайфетдинов Р. Р. Влияние стабилизатора класса *N*-фенил, *N*'-оксиалкил-*n*-фенилендиамин на стойкость резин к термоокислительному и озонному старению // Вестник технологического университета. 2018. Т. 21, № 3, С. 98–102.
9. Natural antioxidants as stabilizers for polymers / В. Kirschweg [et al.] // Polymer Degradation and Stability. 2017. Vol. 145. P. 25–40.
10. Ушмарин Н. Ф., Кавун С. М., Винокуров Ю. В. Новые антиозонанты резин на основе оксиалкилированных производных 4-аминодифениламина // Каучук и резина. 2017. № 1. С. 36–41.
11. Изучение влияния малолетучих и нетоксичных функционализированных фенольных антиоксидантов на физико-механические свойства резин на основе БНКС-18 / М. Д. Соколова [и др.] // Каучук и резина. 2018. № 5. С. 320–325.
12. Эрих В. Н., Расина М. Г., Рудин М. Г. Химия и технология нефти и газа. Ленинград: Химия, 1977. 424 с.
13. Литвинец И. В. Влияние ингибирующих присадок на процесс образования асфальтосмолопарафиновых отложений нефтяных дисперсных систем. Дис. канд. техн. наук: 02.00.13. Томск, 2015. 181 с.
14. Большой справочник резинщика. Часть 1. Каучуки и ингредиенты / под ред. С. В. Резниченко. М.: Издательский центр «Техинформ» МАИ, 2012. 744 с.
15. Бергштейн Л. А. Лабораторный практикум по технологии резины. Ленинград: Химия, 1989. 248 с.
16. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.

References

1. Bratsykhin Ye. A., Shul'gina E. S. *Tekhnologiya plasticheskikh mass* [Plastic mass technology]. Leningrad, Khimiya Publ., 1982. 328 p.
2. Fedyukin D. L., Makhlis F. A. *Tekhnicheskiye i tekhnologicheskiye svoystva rezin* [Technical and technological properties of rubbers]. Moscow, Khimiya Publ., 1985. 240 p.
3. Pichugin A. M. *Materialovedcheskiye aspekty sozdaniya shinnykh rezin* [Material science aspects of creating tire rubber]. Moscow, Nauchnoye izdaniye Publ., 2008. 383 p.
4. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdjayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Technology of elastomeric materials]. Moscow, Istek Publ., 2009. 502 p.
5. Zuev Ju. S. *Razrusheniye elastomerov v usloviyakh, kharakternykh dlya ekspluatatsii* [The destruction of the elastomers under conditions typical for the operation]. Moscow, Khimiya Publ., 1980. 288 p.
6. Shalymina D. P., Cherezova E. N., Ushmarin N. F., Chernova N. A., Isaakova S. A. Influence of compositions of the antioxidants containing metilbenzilirovanny phenols on stability of properties of rubbers on the basis of rubbers of general purpose. *Vestnik KTU* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2011, vol. 14, no. 6, pp. 162–165 (In Russian).

7. Dorofeev A. N., Kurljand S. K., Zemskij D. N. Influence of new antiager on physicomechanical properties of rubbers. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2015, vol. 18, no. 4, pp. 128–129 (In Russian).
8. Chirkova Ju. N., Dorofeev A. N., Gajfedinov R. R. Influence of the stabilizer of the class *N*-phenyl, *N'*-oxyalkyl-*p*-phenylenediamine on resistance of rubbers to thermooxidizing and ozonic aging. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2018, vol. 21, no. 3, pp. 98–102 (In Russian).
9. Kirschweg B., Tátraaljai D., Földes E., Pukánszky B. Natural antioxidants as stabilizers for polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, vol. 145, pp. 25–40.
10. Ushmarin N. F., Kavun S. M., Vinokurov Ju. V. New antiozonant of rubbers on a basis the oksialkilirovannykh derivative 4-aminodiphenylamines. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 2017, no. 1, pp. 36–41 (In Russian).
11. Sokolova M. D., Fedorova A. F., Davydova M. L., Krysin A. P., Shul'c Je. Je., Haldeeva A. R. Studying of influence low-flying and non-toxic the funktsionalizirovannykh of phenolic antioxidants on physicomechanical properties of rubbers on the basis of BNKS-18. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 2018, no. 5, pp. 320–325 (In Russian).
12. Jerih V. N., Rasina M. G., Rudin M. G. *Khimiya i tekhnologiya nefiti i gaza* [Chemistry and technology of oil and gas]. Leningrad, Khimiya Publ., 1977. 424 p.
13. Litvinec I. V. *Vliyaniye ingibiruyushchikh prisadok na protsess obrazovaniya asfal'tosmoloparafinovyykh otlozheniy neftyanykh dispersnykh sistem: Dis. kand. techn. nauk* [Influence of the inhibiting additives on education process the asfaltosmoloparafinovyykh of deposits of oil disperse systems]. Tomsk, 2015. 181 p.
14. Reznichenko S. V. *Bo' shoy spravochnik rezinshchika. Chast' 1. Kauchuki i ingredienty* [Big reference book of a rezinshchik. Part 1. Rubbers and ingredients]. Moscow, Tehinform Publ., 2012. 744 p.
15. Bergshtejn L. A. *Laboratornyy praktikum po tekhnologii reziny* [Laboratory workshop on technology of rubber]. Leningrad, Khimiya Publ., 1989. 248 p.
16. Zhovner N. A., Chirkova N. V., Hlebov G. A. *Struktura i svoystva materialov na osnove elastomerov* [Structure and properties of materials based on elastomers]. Omsk: RosZITLP Publ., 2003. 276 p.

Информация об авторах

Усс Елена Петровна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: uss@belstu.by

Шашок Жанна Станиславовна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shashok@belstu.by

Кротова Ольга Александровна – кандидат технических наук, ассистент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: o.krotova@belstu.by

Information about the authors

Uss Elena Petrovna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uss@belstu.by

Shashok Zhanna Stanislavovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shashok@belstu.by

Krotova Olga Aleksandrovna – PhD (Engineering), Assistant, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: o.krotova@belstu.by

Поступила 03.04.2019

УДК 678.049

**Ж. С. Шашок¹, С. А. Перфильева², Н. Р. Прокопчук¹, Е. П. Усс¹,
А. И. Юсевич¹, К. И. Трусов¹**

¹Белорусский государственный технологический университет»
²ОАО «Белшина»

ПОВЫСИТЕЛИ КЛЕЙКОСТИ НА ОСНОВЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ В РЕЗИНОВЫХ СМЕСЯХ (ОБЗОР)

В обзоре приведены наиболее распространенные повысители клейкости, применяемые в составе эластомерных композиций (канифоль и продукты на ее основе, алкилфенолформальдегидные и углеводородные смолы). Рассмотрены известные теории адгезии и аутогезии полимеров: механическая, адсорбционная, электрическая, химическая, диффузионная, реологическая и другие, позволяющие выявить причины и характер образования адгезионной связи между поверхностями. Представлены существующая классификация нефтехимических смол, их физические и химические свойства. Особое внимание уделено влиянию состава нефтеполимерных смол, полученных на базе побочных продуктов нефтехимии, на основные технологические и технические свойства эластомерных материалов. В настоящее время актуальной остается проблема создания новых эффективных нефтеполимерных смол и появление их на отечественном рынке для производства шин и резинотехнических изделий.

Показана принципиальная возможность замены промышленного повысителя клейкости – стирол-инденовой смолы на нефтеполимерные смолы, полученные на основе нефтехимического сырья. Проанализировано влияние различных типов нефтеполимерных смол на пластоэластические и конфекционные характеристики шинных резиновых смесей на основе комбинации каучуков общего назначения.

Ключевые слова: каучук, резиновая смесь, повыситель клейкости, нефтеполимерная смола, вязкость по Муни, пластичность, эластическое восстановление, клейкость.

**Zh. S. Shashok¹, S. A. Perfilieva², N. R. Prokopchuk¹, E. P. Uss¹,
A. I. Yusevich¹, K. I. Trusov¹**

¹Belarusian State Technological University
²JSC “Belshina”

TACK PROMOTERS BASED ON PETROLEUM POLYMER RESINS IN RUBBER MIXTURES (REVIEW)

The review deals with the most common tackifiers used in elastomer compositions (rosin and products based on it, alkylphenol-formaldehyde and hydrocarbon resins). The known theories of adhesion and autohesion of polymers are considered: mechanical, adsorption, electrical, chemical, diffusion, rheological, etc., which make it possible to identify the causes and nature of the formation of adhesive bond between surfaces. The existing classification of petrochemical resins and their physicochemical characteristics are given. Particular attention is paid to the influence of composition of petroleum resins obtained based on by-products of petrochemical industries on main technological and technical properties of elastomer materials. Nowadays, the problem of creating new effective petroleum-resin resins and their appearance on the domestic market for the production of tires and rubber-engineering products is quite urgent.

It is shown that it is possible to replace industrial tackifier – styrene-indene resin, with petroleum polymer resin obtained based on petrochemical raw materials. The influence of various types of petroleum resins on plastoelastic and confection characteristics of tire rubber compounds based on combination of general purpose rubbers is analyzed.

Key words: rubber, rubber mixture, tackifier, petroleum resin, Mooney viscosity, plasticity, elastic recovery, tackiness.

Введение. Особенностью технологического процесса изготовления многослойных шин является требование повышенной конфекционной клейкости полуфабрикатов для обеспечения хорошего дублирования всех деталей. Монолитность покрышки в «сыром» виде влияет не только на уровень бездефектности, но и на экс-

плуатационные характеристики и общую работоспособность шин.

Для придания высокой конфекционной клейкости полуфабрикатам и сохранения ее при вылежке заготовок перед операциями сборки можно покрывать поверхность полуфабрикатов клеем, т. е. раствором резиновой смеси

определенного состава в бензине, либо вводить в состав резиновых смесей специальные ингредиенты – повысители клейкости. Основным недостатком первого способа является повышение пожароопасности на участках шприцевания заготовок элементов покрышек и их сборки и ухудшение общей экологической обстановки на предприятии. Поэтому наиболее предпочтительным в мировой шинной промышленности считается второй способ с использованием повысителей клейкости [1].

Выпускаемые промышленностью повысители клейкости, как правило, представляют собой смесевые олигомерные продукты. В настоящее время представлено около 200 товарных наименований повысителей клейкости, относящихся к природным смолам на основе лесохимического сырья (канифоль и ее производные), алкилфенолформальдегидным и углеводородным смолам [2–4].

Нефтеполимерные смолы, обладающие уникальными физико-химическими свойствами, в отечественной и зарубежной практике находят широкое применение в качестве заменителей продуктов природного и синтетического происхождения: растительных масел, канифоли, инден-кумароновых, алкилфенолформальдегидных смол и др. Основной сырьевой базой для синтеза смол являются отходы и побочные продукты нефтехимических производств, прежде всего жидкие продукты пиролиза углеводородов [5]. Нефтеполимерные смолы оказывают пластифицирующее действие на каучуки общего назначения, повышают клейкость резиновых смесей, улучшают их шприцуемость и прессовку обрезиненного корда, динамические свойства резин, сопротивление разрастанию трещин и т. д. [2, 6, 7]. Однако для достижения равноценного эффекта по влиянию на клейкость по сравнению с алкилфенолформальдегидными смолами необходимо повышать их содержание в резиновых смесях, что может оказать отрицательное влияние на некоторые технические свойства резин [3, 8]. В связи с этим разработка отечественных нефтеполимерных смол, обеспечивающих требуемый уровень пластозластических, конфекционных и технических свойств резиновых смесей и вулканизатов на их основе, определяет актуальность данной работы.

Основная часть.

1. Повысители клейкости резиновых смесей. Под клейкостью понимают способность материалов соединяться друг с другом сразу после приведения склеиваемых поверхностей в контакт. Недостаточная и чрезмерно высокая клейкость одинаково неудобны. Слишком большая клейкость затрудняет исправление небольших ошибок при сборке изделия, а также переработ-

ку резиновых смесей из-за прилипания к перерабатываемому оборудованию [9]. Стандартных испытаний по ASTM и ISO для измерения клейкости резиновых смесей нет. Однако наиболее широко используется прибор для определения клейкости Tel-Tak клейкометр, разработанный фирмой Monsanto в 1969 г.

Большинство синтетических каучуков обладают недостаточной клейкостью, поэтому для повышения ее в резиновые смеси вводят специальные олигомерные добавки – повысители клейкости. При выборе повысителя клейкости исходят из того, что наряду с повышением адгезии и аутогезии резиновой смеси ее когезионная прочность должна сохраняться на достаточном уровне. Кроме того, повысители клейкости не должны оказывать отрицательного влияния на вулканизацию и свойства резин. Обычно содержание этих олигомеров в резиновой смеси составляет 1–10 мас. ч. Высокая клейкость эластомера или резиновой смеси достигается при выполнении трех условий: 1) склеиваемые поверхности необходимо привести в плотный (молекулярный) контакт друг с другом; 2) звенья полимерных цепей должны иметь возможность легко диффундировать через межфазную границу; 3) межфазные связи, образовавшиеся при контакте поверхностей, должны выдерживать достаточно большие напряжения перед разрывом, но при этом сила сцепления поверхностей должна оставаться меньше когезионной прочности смеси. Поскольку поверхность склеиваемых резиновых смесей содержит микронеровности, то для установления молекулярного контакта материал резиновой смеси в зоне контакта (на межфазной границе) должен обладать способностью растекаться под действием сдавливающего напряжения. Плотный аутоадгезионный контакт для большинства эластомеров устанавливается за время, превышающее 10 с. Поэтому при уменьшении вязкости (повышении пластичности) резиновых смесей клейкость их должна возрастать. Для снижения вязкости и улучшения реологических свойств резиновых смесей в них вводят жидкие пластификаторы. В ряде случаев отмечалось, что небольшие добавки пластификаторов способствуют повышению аутогезии эластомеров. Однако жидкие пластификаторы практически не применяются в качестве повысителей клейкости, поскольку при их введении заметно уменьшается когезионная прочность резиновых смесей. При введении межструктурных пластификаторов клейкость уменьшается, так как в этом случае выполаживающийся на поверхность пластификатор препятствует плотному контакту склеиваемых поверхностей. Выцветание на поверхность рези-

новой смеси восков, серы и других ингредиентов резиновых смесей, а также наполнение резиновых смесей высокоактивными наполнителями отрицательно влияют на клейкость смеси. В последнем случае плотному контакту соединяемых поверхностей препятствует снижение подвижности звеньев цепей каучука в результате связывания их наполнителем [9].

Повысители клейкости являются, как правило, хрупкими стеклообразными олигомерами с температурой размягчения от 50–60 до 120°C, которые сами по себе клейкостью не обладают. Можно полагать поэтому, что их эффективность связана со свойствами их растворов в каучуках и резиновых смесях. По влиянию на технологические свойства резиновых смесей повысители клейкости напоминают асфальтено-смолистые вещества и также лишь частично совмещаются с каучуками. Однако в отличие от них линейные молекулы повысителей клейкости характеризуются повышенной подвижностью и подобно парафиновым олигомерам защитных восков способны мигрировать на поверхность резиновых смесей. Этот процесс термодинамически выгоден. Повысители клейкости, однако, на поверхности не агрегируются вследствие кристаллизации в отдельную фазу, а формируют, очевидно, своего рода межфазный (приповерхностный) слой, обогащенный молекулами олигомера. Такое разделение сильнопластифицированных участков (приповерхностный слой) от малопластифицированных (внутренняя часть образца) позволяет сочетать повышенную пластичность при сдавливании с достаточной когезионной прочностью всей заготовки.

При соединении заготовок резиновых смесей, содержащих повысители клейкости, благодаря повышенной пластичности обеспечивается плотный контакт поверхностей, а затем удержание их вместе из-за того, что в результате контакта олигомерных молекул повысителя клейкости из разных заготовок увеличивается межмолекулярное взаимодействие через межфазную границу. Этот контакт устанавливается мгновенно и облегчает протекающую с меньшей скоростью диффузию через межфазную границу молекул каучука. По мере размывания межфазной границы из-за взаимной диффузии участков цепей каучука уменьшается действие сил, вызывающих направленную миграцию олигомерных молекул, и происходит перераспределение их в объеме или на другие, свободные поверхности. Этот процесс характерен для аутогезии (соединения заготовок из одной смеси или смесей на основе одного каучука) или соединения смесей совместимых каучуков. При соединении заготовок несовмещающихся

каучуков межфазный слой такого же или другого строения сохраняется. После вулканизации скорость диффузии этих олигомеров в эластомерной среде замедляется из-за сшивания макромолекул, вследствие чего миграция повысителей клейкости (даже если они не претерпевают химических изменений) сильно уменьшается [9].

В настоящее время применяются канифоль и продукты на ее основе, алкилфенолформальдегидные (октофор N, SP-1077, Rebitak, Koresin и др.) и углеводородные смолы [2–4].

Канифоль и ее разнообразные производные широко применяются в резиновых смесях главным образом как повысители клейкости [9]. По способу получения различают следующие три вида канифоли: живичная, экстракционная и талловая. В состав живицы сосновой входят смоляные кислоты (15–42%), фенолы (5–22%), нерастворимые в бензине (4–28%). Талловое масло содержит жирные кислоты и дистиллированное талловое масло (28–31%), канифоль (25%), пек (30%), легкое талловое масло (7%). В канифоли присутствуют две основные функциональные группы – карбоксильная группа и ненасыщенная двойная связь, определяющие химию канифоли и возможность проведения следующих реакций для модификации потребительских свойств канифоли: этерификации, диспропорционирования, гидрогенизации, димеризации и реакций Дильса-Альдера [3].

При введении в резиновые смеси до 5 мас. ч. канифоли уменьшается их вязкость, существенно повышается клейкость и вследствие ее кислого характера замедляется подвулканизация. В присутствии канифоли улучшается диспергирование порошкообразных ингредиентов и сохраняются высокие эластические и динамические свойства резин. Благодаря наличию сопряженных двойных связей канифоль легко окисляется и способствует окислению каучука и резины. Для устранения этого недостатка канифоль подвергают гидрированию или диспропорционированию, в результате чего образуются ароматические и полностью насыщенные соединения. Модифицированная – гидрированная или диспропорционированная канифоль не ускоряет старения каучука и резины и широко применяется в качестве эмульгатора при производстве синтетического каучука эмульсионной полимеризации [10]. Однако канифоль является достаточно дорогим и дефицитным компонентом, при этом ресурсы ее сырья ограничены, технология получения трудоемка, к тому же в ряде рецептов она не обеспечивает высокой клейкости резиновых смесей [11].

Наиболее известными эффективными повысителями клейкости являются алкилфенольные

смолы, содержащие не менее четырех атомов углерода в алкильной группе фенола [12]. Однако в ряде случаев они оказывают отрицательное действие на скорость вулканизации и ухудшают некоторые свойства резин [11]. В связи с этим активно ведутся работы в направлении повышения эффективности действия смол алкилфенольного типа за счет модификации смол, что позволяет применять их в минимальных количествах и тем самым устранить их отрицательное влияние на свойства резин, включая гистерезисные потери [2].

Углеводородные смолы являются менее эффективными повысителями клейкости, чем алкилфенольные, но они более экономичны [2]. Одной из разновидностей углеводородных смол выступают инден-кумароновые смолы, представляющие собой термопластичные материалы с относительно низкой степенью полимеризации и получаемые полимеризацией непредельных соединений ксилольной фракции кумарона, индена, стирола и их гомологов. Введение инден-кумароновых смол существенно улучшает обрабатываемость резиновых смесей на оборудовании, повышает клейкость резиновых смесей, их адгезию к металлам и тканям, повышает сопротивление раздиру и разрастанию трещин вулканизатов. Аналогичны по действию инден-кумароновым смолам жидкие стирольно-инденные смолы – побочные продукты при переработке кубовых остатков сырого бензола, а также твердые нефтеполимерные смолы – продукты полимеризации стирола, индена, кумарона и их гомологов, содержащихся в углеводородных фракциях пиролиза нефтяного сырья. Эти продукты наряду с инден-кумароновыми смолами используются для повышения клейкости резиновых смесей [2, 3, 10].

2. Теории адгезии и аутогезии полимеров. Адгезия и аутогезия во многом определяет технологические свойства полимеров и широкое использование их в качестве клеящих веществ, герметиков и т. д. Под адгезией понимают способность полимеров (адгезивов) образовывать прочную связь при контакте с твердой поверхностью материала иной химической природы (субстрата). Если же происходит склеивание двух частей одинакового полимера, процесс называют аутогезией или самослипанием. В обоих случаях между двумя приведенными в соприкосновение поверхностями образуется прочная связь [8].

При соприкосновении твердых тел адгезия минимальна (близка к 0) в основном из-за шероховатости поверхностей и отсутствия достаточного межмолекулярного взаимодействия. При контакте пластичных тел или в случае склеивания твердого тела с пластичным, а так-

же при применении адгезива (в виде клея, геля и пр.) контакт между контртелами обеспечивается за счет плотного межмолекулярного сцепления и адгезия максимальна [13].

В настоящее время для объяснения адгезионного взаимодействия между полимерами известно несколько теорий адгезии: механическая, адсорбционная, электрическая, химическая, диффузионная, реологическая и др. [14–26]. Однако единой и универсальной теории до сих пор не существует, известные теории рассматривают частные случаи и, как правило, дополняют друг друга.

Согласно механической теории, основателем которой является Мак-Бен [14], главным определяющим фактором адгезии считается механическое сцепление адгезива с поверхностью субстрата за счет затекания адгезива в неровности субстрата (трещины, поры и т. д.). При этом если поры имеют неправильную форму и особенно, если они расширяются от поверхности в глубь субстрата, образуются как бы «заклепки», связывающие адгезив и субстрат чисто механически. Это типично для пористых, тканевых соединений и пр. В данном случае прочность адгезионного соединения определяется прежде всего пористостью материалов и прочностью пленки адгезива. Эта теория не может объяснить процесс адгезии непористых тел с гладкими поверхностями [14, 27, 28].

Адсорбционная теория разработана Мак-Лареном и Дебройном [15–18]. В рамках этой теории адгезия обусловлена чисто физическими взаимодействиями между молекулами адгезива и субстрата. Эти взаимодействия обуславливают ван-дер-ваальсовы силы (дисперсионные силы, взаимодействие между постоянными диполями и взаимодействием между постоянным и введенным диполями). При этом прочность адгезионного соединения зависит от количества полярных функциональных групп на поверхности контакта, что делает проблематичным объяснение адгезии между слабополярными и неполярными материалами [25, 27].

Электрическая теория предложена Б. В. Дерягиным и Н. А. Кротовой [19, 20]. Она основана на явлениях контактной электризации при соприкосновении двух диэлектриков или металла и диэлектрика. Возникающий при этом двойной электрический слой препятствует разделению адгезива и субстрата. Электрическая теория адгезии лучше чем адсорбционная объясняет некоторые закономерности, установленные при изучении явления адгезии, но и она не лишена недостатков. В частности, электрическая теория не может объяснить образования адгезионной связи между полимерами, близкими по своей химической природе, а также адге-

зию наполненных каучуков друг к другу и металлам. Вулканизация подавляет адгезию, вероятно, вследствие химического связывания макромолекул и / или их фрагментов, что препятствует молекулярному взаимопроникновению субстратов друг в друга [19, 20, 27].

Исследованиями С. С. Воюцкого с сотрудниками [29, 30] было показано, что процессы адгезии и аутогезии полимеров имеют диффузионную природу и связаны с цепным строением и гибкостью полимерных молекул. Согласно данной теории, в момент соприкосновения двух одинаковых полимерных образцов выше их температуры стеклования происходит процесс взаимной диффузии макромолекул полимеров или их отдельных участков через границу раздела фаз, вследствие чего исчезает межфазная граница и образуется новый промежуточный слой, представляющий собой постепенный переход от одного полимера к другому. Прочность образующегося соединения фактически пропорциональна количеству концевых частей макромолекул, продиффундировавших из одного образца в другой, и глубине их проникновения. В работах [31–35] Р. М. Васенин, А. Е. Чалых и другие продолжили развитие диффузионной теории адгезии. Установлено, что изменение молекулярной массы компонентов, их вязкости, температуры, продолжительности диффузии, а также добавление пластификаторов сильно влияет на прочность адгезионного контакта. Диффузионная теория в основном применима для систем полимер – полимер и не объясняет процесс формирования адгезионного соединения высокоэластичных полимерных материалов к жестким непроницаемым субстратам, таким как стекло или металлы и т. д. Тем не менее считается, что процессы диффузии играют ключевую роль в контактном взаимодействии как идентичных (аутогезия), так и различных твердых полимеров (адгезия) [36].

На основании представлений о пачечной структуре полимеров можно предположить, что в зоне контакта постепенно происходит восстановление надмолекулярной структуры полимера. Это возможно не только за счет простой диффузии концов макромолекул из одного слоя полимера в другой, но и за счет перехода макромолекул из пачек, расположенных в одном слое полимера, в пачки другого слоя. Чем больше упорядоченность расположения макромолекул в полимере, тем больше вероятность второго механизма. Поскольку скорость диффузии зависит от молекулярного веса и гибкости полимерных цепей, большей адгезией обладают полимеры с меньшим молекулярным весом, находящиеся в высокоэластическом или вязкотекучем состояниях. Стеклообразные или

кристаллические полимеры, как правило, обладают значительно более низкой адгезией. Это объясняется малой площадью контакта поверхностей, отсутствием способности полимера к течению, а также пониженной склонностью к взаимодиффузии [8].

Химическая теория адгезии рассматривает явление адгезии как результат химического взаимодействия компонентов адгезионного соединения. При этом резкой границы между адгезией, обусловленной физическими силами, и адгезией, являющейся результатом химического взаимодействия, установить нельзя, точно так же, как нельзя провести четкого раздела между явлениями физической адсорбции и хемосорбции. Очевидно, что говорить о каком-либо едином механизме химической теории адгезии нельзя, так как каждый случай химической адгезии в рамках данной теории имеет специфический механизм [25, 27].

Реологическая теория адгезии развита в работах Я. О. Бикермана [23]. В рамках данной теории большое внимание уделяется слабым граничным слоям, возникающим в зоне контакта полимера с подложкой. При этом прочность адгезионного (клеевого) соединения обусловлена основными физико-механическими и реологическими свойствами материалов, которые образуют клеевую систему. При изучении характера разрушения было установлено, что оно никогда не происходит по границе раздела фаз, а является когезионным. Однако эта теория не отвечает на главный вопрос: в результате чего возникает соединение и как различные силы (ван-дер-ваальсовы, лондоновские и др.) влияют на его прочность [27, 37].

Независимо от теоретических обоснований, адгезия или аутогезия возрастает: при увеличении длительности и температуры контакта тел; с уменьшением молекулярной массы, полярности и степени кристалличности полимеров; резко возрастает при уменьшении количества и длины боковых ответвлений макромолекул адгезива [13].

3. Нефтеполимерные смолы как повысители клейкости шинных резиновых смесей.

3.1. Классификация нефтеполимерных смол. Под нефтеполимерными смолами (иногда их называют нефтяными, углеводородными смолами) понимают особый класс синтетических низкомолекулярных смол, получаемых из нефтяного сырья [6, 38–42]. Они представляют собой продукты от вязких жидкостей (при комнатной температуре) до твердых веществ с молекулярной массой 500–3000. Для синтеза смол, в отличие от важнейших промышленных гомо- и сополимеров, используют не индивидуальные мономеры, а многокомпонентные смеси.

Процесс получения нефтеполимерных смол (НПС) – соолигомеризация большого числа мономерных компонентов, различающихся своей активностью, что обуславливает его определенную специфику [43].

В зависимости от строения непредельных углеводородов, преобладающих в исходном сырье и прежде всего в жидких продуктах пиролиза, получаемые нефтеполимерные смолы классифицируют следующим образом:

– ароматические смолы, получаемые сополимеризацией главным образом алкенилароматических углеводородов, а также дициклопентадиена, содержащихся во фракциях C_8 – C_{10} ;

– алифатические смолы, синтезируемые сополимеризацией алифатических непредельных углеводородов, содержащихся во фракции C_5 ;

– сополимерные смолы, получаемые сополимеризацией непредельных мономеров (алкенилароматических и алифатических), содержащихся во фракциях C_8 – C_{10} и C_5 .

Вырабатывают также циклоалифатические (нафтеновые) смолы, которые получают полимеризацией циклоолефинов или циклодиолефинов и гидрированием ароматических смол [6].

По внешнему виду нефтеполимерные смолы похожи на природные, могут быть бесцветными либо окрашенными (от бледно-желтого до темно-коричневого цвета). Нефтеполимерные смолы термопластичны; характерным для них является поведение при нагревании – отсутствие резкого перехода из одного агрегатного состояния в другое. Вновь затвердевая при охлаждении, нефтеполимерные смолы практически не изменяют своих свойств [6, 44].

Ароматические смолы по сравнению с алифатическими имеют более высокую плотность и показатель преломления, анилиновая точка их значительно ниже. Они менее устойчивы к ультрафиолетовому облучению, чем алифатические смолы, но обладают лучшей теплостойкостью.

Для характеристики свойств нефтеполимерных смол наибольшее распространение в мировой практике получили стандартные методы ASTM (The American Society for Testing and Materials). На территории бывшего СССР для определения физико-химических свойств нефтеполимерных смол используют методики соответствующих ГОСТов и нормативно-технических документов.

Другими важными свойствами смол, определяющими области их применения, являются растворимость, совместимость с различными материалами, вязкость растворов и расплавов, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение. Растворимость и совместимость определяют по точке помутнения растворов, молекулярную массу и молекулярно-массовое

распределение – с помощью гель-проникающей хроматографии [43]. Информацию о составе НПС можно получить спектроскопическими методами исследования (ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопия) [45] и пиролитической газовой хроматографией.

Многие нефтеполимерные смолы обладают хорошей совместимостью с природными и синтетическими смолами: алкидными, фенольными, полистиролом, каучуками, пластификаторами типа сложных эфиров [46].

Нефтеполимерные смолы могут быть жидкими, каучукоподобными и твердыми. Жидкие нефтеполимерные смолы, как правило, являются промежуточными продуктами для получения твердых нефтеполимерных смол [47].

Также общим требованием большинства отраслей промышленности к нефтеполимерным смолам является их малая токсичность – нефтеполимерные смолы должны относиться к IV классу опасности [46].

Известны следующие марки нефтеполимерных смол: Escorez, Quintone, Nevex, Nevpene, Grade, Norsolene, PR1, пиропласт, пиролон, HCR и др. [48]. В зависимости от области применения выпускаемые нефтеполимерные смолы характеризуются достаточно широким диапазоном значений молекулярной массы, температуры размягчения, цвета, ненасыщенности [4].

3.2. Применение нефтеполимерных смол в составе резиновых смесей. Известно [2], что введение смол в резиновые смеси может привести к существенному изменению кинетики вулканизации. Так, в связи с понижением вязкости при введении смол уменьшается температура переработки, а следовательно, снижается опасность преждевременной вулканизации резиновой смеси. Кроме того, введение смолы в резиновые смеси в зависимости от их природы может приводить к изменению времени достижения оптимума вулканизации [10].

В работе [49] описана смола Политер, которая представляет собой продукт термической полимеризации ненасыщенных ароматических углеводородов и предназначена для применения в качестве заменителя стирольно-инденовой и инден-кумарононой смол в рецептуре шинных резин. В отличие от стирольно-инденовой смолы, получаемой из кубовых остатков ректификации бензола и смолы пиролиза (190°C), смола Политер имеет более определенный и однородный состав, характеризуется большей степенью чистоты [50]. Лабораторные и производственные испытания опытно-промышленной партии смолы Политер проводились в рецептуре покровных и обкладочных резин в сравнении со стирольно-инденовой смолой в равновесной дозировке. При произ-

водственном внедрении отмечалось более широкое распределение характеристик резиновых смесей в диапазоне норм контроля по сравнению со стиролено-инденовой смолой при сохранении требуемого уровня технологических свойств в ходе изготовления и переработки резиновых смесей. Пластоэластические, физико-механические характеристики резиновых смесей, усталостная выносливость сохранялись на одном уровне с серийными [49]. Также к положительным сторонам применения смолы Политер следует отнести обеспечение ею большей устойчивости смесей к подвулканизации, что является важным фактором для процесса переработки резиновых смесей [50].

Испытания смолы Пиропласт, которая испытывалась взамен стиролено-инденовой смолы (СИС) в рецептуре для металлокордного брекера в той же дозировке, показали, что резиновые смеси со смолой Пиропласт характеризуются достаточно хорошими технологическими свойствами [51]. Установлено, что вулканизаты с использованием смолы Пиропласт имеют более высокие значения по прочности связи металлокорда с резиной и по динамическим показателям.

В результате испытания серии нефтеполимерных смол, синтезированных путем термической и каталитической (в присутствии $AlCl_3$) полимеризации различных фракций продуктов пиролиза, установлено, что резины с нефтеполимерными смолами на базе фракции 125–200°C, полученные термической и каталитической полимеризацией, по комплексу физико-механических характеристик приближаются к резинам с инден-кумароновой смолой. Смола СПП, получаемая инициированной полимеризацией сырья, для этих целей непригодна [52]. Эта неф-теполимерная смола в резиновых смесях может быть использована с целью замены петролатума [46]. Идентичность результатов испытаний нефтеполимерной смолы из фракции 125–200°C обусловила целесообразность выбора более простого процесса получения нефтеполимерной смолы (Пиропласта-2) путем термической полимеризации сырья. Физико-химические характеристики Пиропласта-2 – мягчителя шинных резин приведены в табл. 1. К Пиропласту-2 предъявляются более жесткие требования по сравнению с СИС по содержанию серы и золы. Температура размягчения Пиропласта-2 должна быть в интервале 80–95°C, так как при обработке резиновых смесей, проводимой при температурах до 105°C, Пиропласт-2 может быть равномерно распределен только в расплавленном состоянии. Пиропласт-2 с температурой размягчения ниже 80°C содержит повышенное количество летучих веществ, имеет более низкую температуру вспышки, хуже гранулируется и быстро слеживается.

Таблица 1

**Физико-химические характеристики
Пиропласта-2**

Наименование показателя	Значение
Внешний вид	Гранулы желто-коричневого цвета
Температура размягчения, °C	85
Йодное число, г $I_2/100$ г	35
Кислотность или щелочность	Нейтральная
Массовая доля, %:	
серы	0,05
золы	0,03
воды	Отсутствие
механических примесей	0,11

Изучение влияния содержания непредельных углеводородов в исходном сырье на качество Пиропласта-2 как мягчителя показало, что увеличение содержания дициклопентадиена (ДЦПД) приводит к повышению йодного числа и благоприятно сказывается на совместимости мягчителя с другими ингредиентами шинных резин. Повышение содержания в сополимере стирола выше 37% нецелесообразно, так как при этом ухудшаются прочностные свойства вулканизатов.

Улучшению пластичности резиновых смесей и прочностных свойств вулканизатов способствует увеличение содержания индена и особенно дициклопентадиена. Однако наилучшие прочностные характеристики вулканизатов были получены при использовании Пиропласта-2, содержащего 18% сополимеризованного α -метилстирола [46].

По сравнению с инден-кумароновой смолой (ИКС) Пиропласт-2 оказывает лучшее воздействие на свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе синтетических каучуков СКМС-30-АРКМ-15, наирита и СКИ-3 с СКД. Пиропласт-2 может заменять как ИКС, так и СИС [46]. Свойства резиновых смесей, полученных с использованием нефтеполимерных смол, приведены в табл. 2 [9].

Установлено, что повышение когезионной прочности резиновых смесей на основе изопренового каучука при одновременном улучшении сопротивления подвулканизации может быть обеспечено применением в качестве мягчителя модифицированной карбоксилсодержащей смолы глутималь. Резиновые смеси на основе полиизопрена с повышенной когезионной прочностью могут быть использованы для изготовления высококачественных шин и резинотехнических изделий. Представляет интерес применение для этих целей модифицированной НПС, получаемой обработкой исходной смолы 65%-ной азотной кислотой [6].

Таблица 2

Свойства резиновых смесей с нефтеполимерными смолами

Наименование показателя	Смола			
	Пиропласт-2	стирольно-инденевая	Пиропласт-2	стирольно-инденевая
Содержание смолы в резиновой смеси, мас. ч./100 мас. ч. каучука	1	1	10	10
Пластичность по Дефо, отн. ед.	740	760	620	710
Клейкость смеси, кН/м	2,5	1,5	3,2	2,3
Напряжение при 300%-ном удлинении, МПа	7,6	7,9	6,3	6,5
Сопrotивление разрыву, МПа: при 20°C	17,6	16,3	17,2	16,1
после теплового старения при 100°C в течение 72 ч	11,2	9,4	12,1	9,1
Относительное удлинение, %	558	530	620	557
Сопrotивление раздиру, кН/м	45,1	43,2	52,0	45,1
Выносливость при многократной деформации растяжения, усл. ед.	100	81	100	80

Был разработан способ модификации нефтеполимерной смолы на основе углеводородной фракции C₉ малеиновой кислотой, содержащейся в отходах производства фталевого ангидрида, вторичным полистиролом для последующего использования в композиционных составах различного назначения [53]. В качестве модифицирующих агентов были использованы малеиновая кислота (МК) и вторичный полистирол. Процесс модификации осуществляли при температуре 110, 150 и 190°C в течение 8 ч с периодическим отбором проб из реактора. Дозировка модифицирующего агента в исходной реакционной смеси составляла 2, 6 и 10% (мас.). Полученные нефтеполимерные смолы вводили в бутадиен-стирольный каучук СКС-30АРК на стадии его производства. На основе полученных образцов бутадиен-стирольного каучука готовили резиновые смеси по стандартной рецептуре, которые подвергли вулканизации. Испытания проводили по методикам, описанным в ГОСТ 15627-79 [54]. Экспериментальные результаты показали, что наиболее целесообразная дозировка нефтеполимерной смолы на каучук СКС-30АРК составляет 3–5% (мас.). Прочностные показатели в этом случае снижаются в меньшей степени, а устойчивость к тепловому старению выше, чем при содержании данного модификатора в каучуке 6,5% (мас.). Было установлено, что введение НПС и продуктов ее модификации агентами, содержащими малеиновую кислоту и полистирол, позволяет значительно повысить устойчивость получаемых резин к тепловому старению, действию многократных деформаций и увеличить твердость по Шору А. Было отмечено, что введение исходной нефтеполимерной смолы и НПС, совмещенной с полистиролом, в количестве 4% (мас.) не оказывает существен-

ного влияния на процесс вулканизации. При введении в бутадиен-стирольный каучук СКС-30АРК малеинизированной нефтеполимерной смолы увеличивается время для достижения оптимума вулканизации. Испытаниями резиновых смесей и вулканизаторов на основе бутадиен-стирольного каучука установлено, что по всем основным показателям экспериментальные образцы, содержащие исходную и модифицированную НПС, обладают лучшим комплексом свойств, чем образец с маслом ПН-6.

НПС в резиновых смесях могут использоваться как в качестве самостоятельных добавок, так и в комбинации с другими продуктами. В работе [55] описана композиция, которая представляет собой смесь битума и нефтеполимерной смолы. Соотношение компонентов, мас. %: битум – 30–70, нефтеполимерная смола – 70–30. В данном продукте наблюдается улучшение физико-механических свойств пластификатора путем модифицирования битума нефтеполимерными смолами и улучшение эксплуатационных свойств резиновых смесей, изготовленных на его основе. Эта композиция была опробована в резиновых смесях для изготовления каркаса, брекера легковых шин, грузовых и сельскохозяйственных шин и протектора высокоскоростных шин. Результаты лабораторных испытаний показали, что использование композиции на основе битума и нефтеполимерной смолы повышает когезионную прочность, клейкость, выносливость при динамической нагрузке, твердость, в сравнении с использованием нефтеполимерной смолы и битума по отдельности.

В патенте [56] описана смола для повышения клейкости резиновых смесей. В состав смолы входит канифоль, эвтектический расплав ε-капролактама с N-изопропил-N-фенил-п-фе-

нилендиамином, нефтеполимерная смола и защитный воск в определенных пропорциях. Данный продукт получают сплавлением канифоли, нефтеполимерной смолы и защитного воска с эвтектическим расплавом ϵ -капролактама-N-изопропил-N'-фенил-n-фенилендиамином (массовое соотношение компонентов в эвтектическом расплаве 1:1).

Процесс получения смолы осуществляют следующим образом: в реактор с мешалкой при температуре теплоносителя $90 \pm 5^\circ\text{C}$ загружают равномассовое количество ϵ -капролактама с N-изопропил-N'-фенил-n-фенилендиамином для получения двойного эвтектического сплава (ДЭС). В двойной расплав добавляют канифоль в количестве, соответствующем ТЭС. После полученного гомогенного ТЭС загружают оставшуюся часть канифоли. Добиваются гомогенизации расплава, после чего последовательно небольшими порциями загружают нефтеполимерную смолу и защитный воск. Гомогенный расплав льют на ленточный транспортер, во время движения которого расплав превращается в твердый сплав и снимается с ленты транспортера в виде чешуек.

Экономически эффективным являются как производство нефтеполимерных смол, так и использование их в различных отраслях промышленности. В первом случае экономический эффект образуется за счет более квалифицированного использования жидких побочных продуктов пиролиза и получения дополнительной прибыли от реализации НПС. Во втором – за счет применения нефтеполимерных смол вместо других продуктов – растительных масел, канифоли и др. [5].

4. Влияние отечественных нефтехимических смол на свойства резиновых смесей. Ранее были проведены исследования [57] по определению возможности применения некоторых типов нефтеполимерных смол в составе резиновых смесей. В данный обзор включены результаты последних наших исследований по влиянию нефтеполимерных смол в сравнении с промышленным повысителем клейкости – стирол-инденовой смолой (СИС) – на пластические и конфекционные свойства обкладочных резиновых смесей на основе комбинации каучуков общего назначения: СКИ-3 для обрешивания текстильного корда каркаса и СКИ-3+НК для обрешивания металлокорда брекера. Ввиду разнородности применяемых армирующих материалов каркаса и брекера к обкладочным смесям предъявляются наиболее жесточенные требования по пластичности и конфекционной клейкости с целью формирования прочного адгезионного контакта в резинокордных и резинометаллокордных деталях

шин, что предопределило актуальность данной работы. Исследуемые добавки смол вводились в каркасную и брекерную резиновые смеси в равноценных с промышленным повысителем клейкости дозировках 1,0 и 2,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука соответственно.

Нефтеполимерные смолы были получены из тяжелой пиролизной смолы с температурой кипения более 200°C методом термической радикальной полимеризации. Компонентный состав тяжелой пиролизной смолы и условия варьирования процесса синтеза и выделения НПС, обуславливающих физико-химические характеристики добавок, представлены в работе [58]. Характеристики вводимых НПС и промышленного повысителя клейкости СИС приведены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристика исследуемых нефтеполимерных смол

Наименование смолы	Температура размягчения, $^\circ\text{C}$	Йодное число, г $\text{I}_2/100$ г
СИС	93,0	27,4
НПС-5	86,8	39,6
НПС-6	92,5	28,4
НПС-7	92,9	33,7

Определение вязкости по Муни резиновых смесей проводилось на сдвиговом дисковом вискозиметре MV2000 при температуре $100 \pm 0,5^\circ\text{C}$ в соответствии с ГОСТ Р 54552-2011 [59]. Показатели пластичности и эластического восстановления оценивались согласно ГОСТ 415-75 [60]. Сущность метода заключается в сжатии образца между двумя плоскопараллельными плитами под воздействием нагрузки при заданной температуре и измерении высоты образца до приложения нагрузки, под нагрузкой и после снятия нагрузки и «отдыха». Конфекционную клейкость сырых резиновых смесей определяли путем измерения условного напряжения, необходимого для разделения двух идентичных образцов, после предварительного контакта в течение определенного времени. Измерение условного напряжения проводилось с помощью прибора Tel-Tak для резиновых смесей непосредственно после их изготовления при времени контакта 5, 10, 15, 20, 25 и 30 с, а также после их хранения в течение 3, 5 и 7 сут [61].

Вязкость смесей и их эластическое восстановление определяются молекулярной массой каучука и ее распределением, типом и содержанием технического углерода и пластификатора. Ограничение верхнего предела вязкости обусловлено технологическими трудностями изготовления и переработки жестких смесей, ограничение нижнего предела – ухудшением

механических свойств резин. Вязкость обкладочных смесей, особенно каркасных для обрезаживания кордов с большой плотностью, должна быть сравнительно невысокой для обеспечения необходимой прессовки, отсутствия оголений и переплетения нитей корда, однако сильное снижение вязкости приводит к снижению их упруго-вязких свойств, что может являться причиной неравномерного растяжения каркаса при его формовании на стадии сборки и появлению местных локальных разрежений [62]. В табл. 4 приведены результаты определения показателя вязкости по Муни обкладочных резиновых смесей с исследуемыми добавками.

Таблица 4
Вязкость по Муни обкладочных резиновых смесей

Резиновые смеси, содержащие смолу	Вязкость по Муни, усл. ед. Муни / Полимерная основа резиновой смеси	
	СКИ-3	СКИ-3+НК
СИС	64	66
НПС-5	65	70
НПС-6	65	71
НПС-7	66	71

На основании полученных результатов установлено, что замена промышленного повысителя клейкости смолы СИС на исследуемые нефтеполимерные смолы приводит к некоторому увеличению показателя вязкости по Муни обкладочных резиновых смесей. Так, для каркасных смесей, содержащих смолы НПС-5–НПС-7, увеличение показателя составляет 1,0–2,0 усл. ед. Муни по сравнению с образцом с СИС. Применение нефтеполимерных смол в брекерных эластомерных композициях также приводит к получению резиновых смесей с большими показателями вязкости по Муни. В данном случае вязкость брекерных смесей увеличивается на 6,1–7,6%. Характер изменения вязкости по Муни обкладочных эластомерных композиций при введении нефтеполимерных смол, вероятно, обусловлен в первую очередь химическим составом вводимых добавок, зависящим от условий их получения и выделения, что оказывает непосредственное влияние на термодинамическую совместимость НПС с эластомерной матрицей.

В то время как вязкость определяется как сопротивление пластической деформации, термином «пластичность» называют «легкость деформации» образца резиновой смеси. В некотором отношении «пластичность» и «вязкость» означают одно и то же свойство, но имеют противоположный смысл [61]. Однако вязкость характеризует сопротивление системы сдвиговым

нагрузкам, в то время как показатели пластичности и жесткости – сжимающим. Эластическая восстанавливаемость определяет усадку смесей и полуфабрикатов. Повышенная восстанавливаемость и, следовательно, усадка не позволяет получить обрезаженные корда высокого качества с точным калибром по площади [62].

Пластичность (P) исследуемых резиновых смесей определялась при помощи пластометра, имеющего массу жесткой системы, сжимающей образец, $5,00 \pm 0,01$ кг и температуру $70 \pm 1^\circ\text{C}$. Эластическое восстановление (R') рассчитывалось как разность высот образца после снятия нагрузки и отдыха в течение 3 мин (вне прибора при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$) и под нагрузкой в пластометре (при температуре $70 \pm 1^\circ\text{C}$). Результаты испытаний резиновых смесей представлены в табл. 5.

Таблица 5
Пластичность и эластическое восстановление обкладочных резиновых смесей

Резиновые смеси, содержащие смолу	Показатель / Полимерная основа резиновой смеси			
	СКИ-3		СКИ-3+НК	
	P	R' , мм	P	R' , мм
СИС	0,41	0,58	0,40	0,60
НПС-5	0,41	0,57	0,36	0,70
НПС-6	0,42	0,55	0,35	0,90
НПС-7	0,40	0,78	0,35	0,90

Замена смолы СИС на исследуемые нефтеполимерные смолы в резиновых смесях на основе синтетического изопренового каучука СКИ-3 для изготовления каркаса практически не оказывает влияния на показатели пластичности (изменение составляет не более 0,02). Данные отклонения находятся в пределах погрешности испытаний. Определено, что пластические свойства резиновых смесей, предназначенных для обрезаживания металлокордного брекера, которые построены на основе комбинации натурального и синтетического изопренового каучука, наиболее чувствительны к замене промышленного повысителя клейкости на исследуемые нефтеполимерные смолы. Так, замена 1,0 мас. ч. смолы СИС на добавку НПС-5 приводит к уменьшению пластичности на 10,0%, а в случае использования добавок НПС-6–НПС-7 показатель снижается на 12,5%. Полученные результаты по определению пластичности обкладочных смесей в целом коррелируют с данными по определению показателя вязкости по Муни, полученными на сдвиговом вискозиметре.

Определено, что показатель эластического восстановления для каркасной резиновой смеси, содержащей смолы НПС-5, находится на

уровне образца сравнения (изменение R' не превышает 1,7%). В то же время для смеси с НПС-6 эластическое восстановление уменьшается на 5,2%. Наибольшее влияние на R' оказывает замена СИС на нефтеполимерную смолу НПС-7. В данном случае этот показатель увеличивается на 34,5% относительно образца сравнения. Выявлено, что применение нефтеполимерных смол в бреккерных смесях оказывает существенное влияние на показатель эластического восстановления. Так, введение НПС приводит к увеличению данного показателя на 16,7–50,0% по сравнению с образцом с СИС. Таким образом, введение некоторых нефтеполимерных смол в обкладочные резиновые смеси может способствовать большей усадке и меньшей стабильности размеров обрезиненного полотна при выходе из калибрующих зазоров, что может потребовать некоторой корректировки состава резиновых смесей и технологических параметров процесса каландрования.

Обкладочные резины должны обладать высоким уровнем конфекционной клейкости и ее стабильностью при хранении. Снижение клейкости резиновых смесей для обрезинивания корда при хранении наблюдается в основном за счет выцветания серы. При содержании серы менее 1,2–1,5 мас. ч. ее выцветание на поверхность смеси не происходит, так как она адсорбируется техническим углеродом. Такое критическое содержание серы зависит от дозировки и типа наполнителя [2]. Для оценки влияния различных повысителей клейкости на степень сохранения конфекционных свойств одним из этапов испытаний являлось определение клейкости резиновых смесей из образцов, изготовленных в день изготовления резиновой смеси, а также через 3, 5 и 7 сут после ее изготовления. С целью оценки влияния различных повысителей клейкости на скорость образования припо-

верхностного слоя, обогащенного молекулами полимера, испытания по определению клейкости, помимо прочего, проводились и при определенном времени контакта склеиваемых поверхностей (от 5 до 30 с с шагом в 5 с). Результаты испытаний по определению конфекционной клейкости резиновых смесей представлены в табл. 6.

Установлено, что с увеличением времени контакта от 5 до 30 с повышается прочность сцепления дублируемых образцов каркасных резиновых смесей, содержащих исследуемые смолы НПС. При этом наибольшее изменение показателя клейкости наблюдается для композиции с НПС-6. В данном случае показатель изменяется в пределах от 0,27 до 0,31 МПа. Для образца сравнения выявлено незначительное изменение данного показателя от времени контакта. Определено, что введение промышленного повысителя клейкости в бреккерные резиновые смеси приводит к увеличению их склеивающей способности, показатель варьируется от 0,52 до 0,56 МПа и более. Аналогичный характер изменения показателя клейкости резиновых смесей от времени контакта выявлен и в случае введения добавок НПС. Таким образом, установлено увеличение до 14,8% значений показателя клейкости каркасных эластомерных композиций, содержащих различные типы нефтеполимерных добавок, от времени контакта сдублированных поверхностей по сравнению с композициями с промышленным повысителем клейкости, в то время как изменение данного показателя для бреккерных смесей с НПС находится на уровне образца сравнения. Применение данных типов нефтеполимерных смол, вероятно, способствует установлению достаточно плотного молекулярного контакта дублируемых поверхностей и облегчает взаимодиффузию полимерных цепей на межфазной границе.

Таблица 6

Клейкость обкладочных резиновых смесей

Резиновые смеси, содержащие смолу	Склеивающая способность, МПа									
	Вылежка перед изготовлением образца для проведения испытания, сут				Время контакта при испытании, с					
	–	3	5	7	5	10	15	20	25	30
Резиновая смесь на основе СКИ-3										
СИС	0,29	0,30	0,32	0,29	0,28	0,29	0,29	0,29	0,27	0,29
НПС-5	0,30	0,32	0,32	0,29	0,27	0,28	0,27	0,29	0,29	0,30
НПС-6	0,31	0,32	0,32	0,30	0,27	0,28	0,29	0,29	0,29	0,31
НПС-7	0,29	0,31	0,32	0,31	0,27	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
Резиновая смесь на основе СКИ-3+НК										
СИС	>0,56	0,50	0,47	0,44	0,52	0,55	>0,56	>0,56	>0,56	>0,56
НПС-5	>0,56	0,48	0,46	0,47	0,51	0,54	>0,56	>0,56	>0,56	>0,56
НПС-6	>0,56	0,52	0,50	0,50	0,52	0,55	0,55	>0,56	>0,56	>0,56
НПС-7	>0,56	0,51	0,49	0,44	>0,56	>0,56	>0,56	>0,56	>0,56	>0,56

Заключение. Анализ литературных источников показал, что использование нефтеполимерных смол является экономически эффективным в резиновой промышленности. Это объясняется, с одной стороны, широкой, доступной сырьевой базой и низкими затратами на их производство, что обуславливает невысокую стоимость нефтеполимерных смол, и, с другой стороны – возможностью использования нефтеполимерных смол в производстве резинотехнических изделий взамен применяющихся в настоящее время более дорогих повысителей клейкости. В связи с этим актуальной задачей является разработка рецептур резиновых смесей с применением нефтеполимерных смол, что позволит повысить качество, снизить стоимость и тем самым повысить конкурентоспособность выпускаемой продукции.

На основании полученных результатов исследований установлено, что введение нефтеполимерных смол в каркасные резиновые смеси практически не оказывает влияние на их пла-

стоэластические характеристики. При этом данные смеси с добавками НПС характеризуются повышенными конфекционными характеристиками по сравнению с композициями, содержащими промышленный повыситель клейкости – смолу СИС, что позволит улучшить качество сборочных процессов. Использование нефтеполимерных смол для брекерных смесей приводит к некоторому (до 7,6%) увеличению их вязкостных характеристик, снижению до 12,5% пластичности смесей. Отмечен существенный рост (на 16,7–50,0%) значений показателя эластического восстановления брекерных смесей при введении НПС, что потребует регулирования технологических параметров проведения процесса каландрования. При этом по уровню сохранения конфекционной клейкости в зависимости от времени контакта дублируемых поверхностей и времени хранения брекерные смеси с нефтеполимерными смолами не уступают образцу сравнения.

Литература

1. Шарипов Э. Н. Технология получения и применения малеинизированных полупродуктов синтеза изопрена для улучшения конфекционных свойств шинных резиновых смесей: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2009. 18 с.
2. Пичугин А. М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин: науч. издание. М.: Машиностроение, 2008. 383 с.
3. Гришин Б. С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных): монография. В 2-х ч. Казань: КГТУ, 2010. Ч. 1. 506 с.
4. Алькорез 2975 – новая технологическая добавка для резиновых смесей / Н. А. Охотина [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 7. С. 104–109.
5. Царева Е. Е. Нефтеполимерные смолы в полимерной промышленности // Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 7. С. 163–167.
6. Думский Ю. В. Нефтеполимерные смолы. М.: Химия, 1988. 168 с.
7. Справочник резинщика. Материалы резинового производства / П. И. Захарченко [и др.]. М.: Химия, 1971. 608 с.
8. Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О. Химия и технология синтетического каучука. М.: Химия, 1970. 528 с.
9. Донцов А. А., Канаузова А. А., Литвинова Т. В. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий. М.: Химия, 1986. 216 с.
10. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов: учеб. пособие для вузов. М.: Эксим, 2000. 287 с.
11. Патент 509058 СССР, 5 С 08 К 5/17. Резиновая смесь на основе синтетических каучуков / В. М. Костюченко, Е. П. Панов, А. Г. Шварц, Н. А. Пружанская, Н. Я. Васильевых; заявка № 1809037/23-05, заявл. 10.07.72, опубл. 28.02.90.
12. Шварц А. Г., Динзбург Б. Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М.: Химия, 1972. 224 с.
13. Шутилин Ю. Ф. Физикохимия полимеров: монография. Воронеж: Воронежская областная типография, 2012. 838 с.
14. McBain J. W., Hopkins D. G. On Adhesives and Adhesive Action // Journal of Physical Chemistry, 1925, vol. 29, no. 2, pp. 188–204.
15. McLaren A. D. Adhesion of high polymers to cellulose. Influence of structure, polarity, and tack temperature // Journal of Polymer Science, 1948. Vol. 3, no. 5. P. 652–662.
16. McLaren A. D. Adhesion and Adhesives // Soc. Chem. Ind. New York, J. Wiley a. Sons, 1954. 57 p.
17. Дебройн Н. Некоторые вопросы адгезии // Химия и технология полимеров. 1961. № 6. С. 126.
18. Адгезия, клеи, цементы, припои / под ред. Н. Дебройна, Р. Гувинка; пер. с англ. А. Л. Козловского. М.: Изд-во иностранной литературы, 1954. 600 с.

19. Дерягин Б. В., Кротова Н. А. Электрическая теория адгезии (прилипания) пленок к твердым поверхностям и ее экспериментальное обоснование // *Успехи физических наук*. 1948. Т. 36, № 3. С. 387–406.
20. Дерягин Б. В., Кротова Н. А. Адгезия: исследование в области прилипания и клеящего действия. М.: Изд-во АН СССР, 1949. 256 с.
21. Воюцкий С. С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М.: Ростехиздат, 1960. 244 с.
22. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1974. 392 с.
23. Бикерман Я. О. Новые представления о прочности адгезионных связей полимеров // *Успехи химии*. 1972. Т. 41. Вып. 8. С. 1431–1436.
24. *Progress in Adhesion and Adhesives* / Ed. by K. L. Mittal. Wiley – Scrivener Publishing. Vol. 3. 2018. 512 p.
25. Ву С. Полимерные смеси: в 2-х т. / под ред. Д. Пола, С. Ньюмена. М.: Мир, 1981. Т. 1, гл. 6. С. 282–332.
26. Awaja F. Autohesion of Polymers // *Polymer*. 2016. Vol. 97. P. 387–407.
27. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / под ред. С. С. Воюцкого, Р. М. Панина. М.: Химия, 1974. 224 с.
28. Кардашов Д. А. Синтетические клеи. М.: Химия, 1976. 504 с.
29. Воюцкий С. С., Марголина Ю. Л. Аутогезия (самослипание) высокомолекулярных веществ, об ее природе // *Успехи химии*. 1949. Т. 18, № 4. С. 449.
30. Voyutskiy S. S., Markin Yu. I., Gorchakova U. M., Gul V. E. How temperature dependence and activation energy affects the adhesion of polymers to metals // *Adhesive age*. 1965. Vol. 8, no. 11. P. 24.
31. Васенин Р. М. Давление прилипания в диффузионной теории адгезии полимеров // *Высокомолекулярные соединения*, 1961. Т. 3, № 5. С. 679–685.
32. Васенин Р. М. Работа расслаивания в диффузионной теории адгезии полимеров // *Адгезия полимеров: сб.* М.: Изд. АН СССР, 1963. С. 17–22.
33. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. 312 с.
34. Чалых А. Е., Щербина А. А. Адгезия полимеров // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2007. № 11. С. 2–15.
35. Щербина А. А., Чалых А. Е. Новое в диффузионной теории адгезии полимеров // *Структура и динамика молекулярных систем: сб. статей XXV Всероссийской конференции и 16-й Школы молодых ученых (25–29 июня 2018 г.)* / Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук; под ред. А. А. Щербины. М., 2018. Т. 25. С. 347–357.
36. Бойко Ю. М. Адгезионное взаимодействие между застеклованными аморфными полимерами: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 02.00.06. СПб., 2011. 33 с.
37. Ковачич Л. Склеивание металлов и пластмасс: пер. со словац. / под ред. А. С. Фрейдина. М.: Химия, 1985. 240 с.
38. Гумаров А. Х., Гарипов Р. М., Стоянов О. В. Модификация покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена нефтеполимерными смолами // *Вестник Казанского технологического университета*. 2011. № 9. С. 71–73.
39. Grant E. Petroleum resins. California: Menlo Park, 1978. 135 p.
40. Mildenberg R., Zander M., Collin G. Hydrocarbon Resins. Weinheim: Wiley-VCH, 1997. 178 p.
41. Benedek I. Pressure-Sensitive Formulation. Utrecht : VSP, 2000. 525 p.
42. *Ullmann's Polymers and Plastics* / Ed. B. Elvers. Weinheim: Wiley-VCH, 2016. Vol. 4. 1934 p.
43. Синтез, модификация и применение нефтеполимерных смол на основе мономерсодержащих пиролизных фракций / В. П. Лесняк [и др.] // *Химические проблемы создания новых материалов и технологий: сб. трудов* Минск: Изд-во БГУ, 2008. С. 204–245.
44. Новый эффективный олигомерный мягчитель шинных резин / Ю. В. Думский [и др.] // *Каучук и резина*. 2013. № 5. С. 20–21.
45. Muehl J., Srica V., Jarm V., Kovac-Filipovic M. Characterization of petroleum resins by nuclear magnetic resonance spectrometry // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 1987. Vol. 26. P. 1284–1286.
46. Думский Ю. В., Но Б. И., Бутов Г. М. Химия и технология нефтеполимерных смол. М.: Химия, 1999. 312 с.
47. Дезактивация каталитической системы на основе хлорида алюминия в синтезе нефтеполимерных смол эпоксицированными растительными маслами / Д. Г. Милославский [и др.] // *Вестник Казанского технологического ун-та*. 2011. Т. 146, № 18. С. 254–259.
48. Kristalex™ hydrocarbon resins for use in deep freeze packaging applications / Eastman Chemical Company [Electronic resource]. URL: http://www.eastman.com/Literature_Center/T/TT76.pdf (date of access: 11.03.2018).

49. Бобров А. П., Галкович А. А., Закирова Е. Ф. Применение углеводородной смолы «Политер» взамен стирольно-инденовой смолы в шинных резинах // Сырье и материалы для резиновой промышленности: тезисы докладов 7-й Российской научно-практической конференции резинщиков (15–19 мая 2000 г.); под ред. А. Г. Шумской. М., 2000. С. 237.

50. Васильевых Н. Я., Коссо Р. А. Нефтеполимерная смола Политер – новый термопластичный пластификатор резиновых смесей // Сырье и материалы для резиновой промышленности: тезисы докладов 7-й Российской научно-практической конференции резинщиков (15–19 мая 2000 г.); под ред. А. Г. Шумской. М., 2000. С. 237–239.

51. Влияние полимерных смол на свойства резин / О. Д. Семкина [и др.] // Сырье и материалы для резиновой промышленности: тезисы докладов 7-й Российской научно-практической конференции резинщиков (15–19 мая 2000 г.); под ред. А. Г. Шумской. М., 2000. С. 250–251.

52. Нефтеполимерные смолы / Ю. В. Думский [и др.]. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1983. 65 с.

53. Черная А. Н. Получение и свойства полимерных композиций, содержащих модифицированные нефтеполимерные смолы: автореферат дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.06. Воронеж, 2011. 20 с.

54. Каучуки синтетические бутадиен-метилстирольный СКМС-30АРК и бутадиен-стирольный СКС-30АРК. Технические условия: ГОСТ 15627-79. Введ. 30.06.1980. М.: Изд-во стандартов, 2003. 16 с.

55. Композиция на основе битума и нефтеполимерной смолы для резиновых смесей: пат. 2418020 РФ, МПК С 08 L 95/00 / А. П. Савельчев, А. С. Яшин, Д. Р. Еникеев, С. С. Крохина, М. Ф. Ильязов; заявитель и патентообладатель ООО «ФОСФОРС». N 2009136104/04; заявл. 29.09.2009; опубл. 10.05.2011 [Электронный ресурс]. URL: <http://www.findpatent.ru/patent/241/2418020.html> (дата обращения 19.04.2018).

56. Смола для повышения клейкости резиновых смесей: пат. 2464291 РФ, МПК С09J11/06/ А. Ф. Пучков, И. Н. Воронин, Н. В. Титов, В. Ф. Каблов; заявитель и патентообладатель ООО «Эластохим». N 2011107722А; заявл. 09.10.2012; опубл. 20.10.2012 [Электронный ресурс]. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2464291C1/ru> (дата обращения 22.04.2018).

57. Исследования влияния нефтеполимерных смол на свойства ненаполненных эластомерных композиций / С. А. Перфильева [и др.] // Труды БГТУ. 2017. № 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. С. 92–98.

58. Получение нефтеполимерной смолы с заданными свойствами из тяжелой смолы пиролиза / А. И. Юсевич [и др.] // Труды БГТУ. 2017. № 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. С. 147–153.

59. Каучуки и резиновые смеси. Определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни: ГОСТ Р 54552-2011. Введ. 01.07.2013. М.: Стандартинформ, 2013. 22 с.

60. Каучуки и резиновые смеси. Метод определения пластозластических свойств на пластометре: ГОСТ 415-75. Взамен ГОСТ 415-53; введ. 01.01.1976. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002. 6 с.

61. Дик Дж. Технология резины: рецептуростроение и испытания / под ред. Дж. Дика; пер. с англ. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.

62. Большой справочник резинщика: в 2 ч. / под ред. С. В. Резниченко. М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты. 744 с.

References

1. Sharipov E. N. *Tekhnologiya polucheniya i primeneniya maleinizirovannykh poluproduktov sinteza izoprena dlya uluchsheniya konfeksionnykh svoystv shinnykh rezinovykh smesey. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [The technology of obtaining and using maleicized semi-products of isoprene synthesis for improving the confection properties of tire rubber compounds: Abstract of thesis cand. of engineering sci.]. Kazan⁷, 2009. 18 p.

2. Pichugin A. M. *Materialovedcheskiye aspekty sozdaniya shinnykh rezin* [Material Science Aspects of Making Rubber Rubber]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 2008. 383 p.

3. Grishin B. S. *Materialy rezinovoy promyshlennosti (informatsionno-analiticheskaya baza dannykh)* [Materials of the rubber industry (information-analytical database)]. Kazan⁷, KGTU Publ., 2010. 506 p.

4. Okhotina N. A., Vedyashkina D. A., Il'yazov M. F., Savel'chev A. P., Krokhina S. S., Mokhnatkina E. G., Mansurov R. I. Alcherez 2975 is a new technological additive for rubber compounds. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2011, no. 7, pp. 104–109 (In Russian).

5. Tsareva E. E. Petropolymer resins in the polymer industry. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2012, no. 7, pp. 163–167 (In Russian).

6. Dumskiy Yu. V. *Neftopolimernyye smoly* [Petropolymer resins]. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 168 p.

7. Zakharchenko P. I., Yashunskaya F. I., Evstratov V. F., Orlovskiy P. N. *Spravochnik rezinshchika. Materialy rezinovogo proizvodstva* [Handbook of rubber. Rubber production materials.]. Moscow, Khimiya Publ., 1971. 608 p.
8. Kirpichnikov P. A., Averko-Antonovich L. A., Averko-Antonovich Yu. O. *Khimiya i tekhnologiya sinteticheskogo kauchuka* [Chemistry and technology of synthetic rubber]. Moscow, Khimiya Publ., 1970. 528 p.
9. Dontsov A. A., Kanauzova A. A., Litvinova T. V. *Kauchuk-oligomernyye kompozitsii v proizvodstve rezinovykh izdeliy* [Rubber-oligomeric compositions in the production of rubber products]. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 216 p.
10. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Technology of elastomeric materials]. Moscow, Eksim Publ., 2000. 287 p.
11. Kostyuchenko V. M., Panov E. P., Shvarts A. G., Pruzhanskaya N. A., Vasil'yevykh N. Ya. *Rezinovaya smes' na osnove sinteticheskikh kauchukov* [Rubber compound based on synthetic rubbers]. Patent USSR, no. 509058, 1990.
12. Shvarts A. G., Dinzbarg B. N. *Sovmeshcheniye kauchukov s plastikami i sinteticheskimi smolami* [Combination of rubbers with plastics and synthetic resins]. Moscow, Khimiya Publ., 1972. 224 p.
13. Shutilin Yu. F. *Fizikokhimiya polimerov* [Physico-chemistry of polymers]. Voronezh, Voronezhskaya oblastnaya tipografiya Publ., 2012. 838 p.
14. McBain J. W., Hopkins D. G. On Adhesives and Adhesive Action. *Journal of Physical Chemistry*. 1925, vol. 29, no. 2, pp. 188–204.
15. McLaren A. D. Adhesion of high polymers to cellulose. Influence of structure, polarity, and tack temperature. *Journal of Polymer Science*. 1948, vol. 3, no. 5, pp. 652–662.
16. McLaren A. D. Adhesion and Adhesives. *Journal of Society of Chemical Industry*, New York: J. Wiley and Sons, 1954. P. 57.
17. Debroyn N. Some adhesion issues. *Khimiya i tekhnologiya polimerov* [Chemistry and Polymer Technology], 1961, no. 6. P. 126 (In Russian).
18. De Bruyne N. A., Houwink R. *Adhesion and Adhesives*. Eds. Houston-Amsterdam, Elsevier, 1951. 517 p. (Russ. ed.: Debroyna N. A., Guvinka R. *Adgeziya, klei, tsementy, pripoi*. Moscow, Izdatel'stvo Inostrannoy literatury Publ., 1954. 600 p.).
19. Deryagin B. V., Krotova N. A. Electric theory of adhesion (sticking) of films to solid surfaces and its experimental substantiation. *Uspekhi fizicheskikh nauk* [Advances in the physical sciences], 1948, vol. 36, no. 3, pp. 387–406 (In Russian).
20. Deryagin B. V., Krotova N. A. *Adgeziya: issledovaniye v oblasti prilipaniya i kleyashchego deystviya* [Adhesion: adhesion and adhesive research]. Moscow, AN SSSR Publ., 1949. 256 p.
21. Voyutskiy S. S. *Autogeziya i adgeziya vysokopolimerov* [Autohesion and adhesion of high polymers]. Moscow, Rostekhizdat Publ., 1960. 244 p.
22. Berlin A. A., Basin V. E. *Osnovy adgezii polimerov* [Basics of adhesion of polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1974. 392 p.
23. Bikerman Ya. O. New ideas about the strength of adhesion bonds of polymers. *Uspekhi khimii* [Advances in chemistry], 1972, vol. 41, no. 8, pp. 1431–1436 (In Russian).
24. Progress in Adhesion and Adhesives. Ed. by K. L. Mittal, Wiley – Scrivener Publishing, vol. 3, 2018. 512 p.
25. Vu S. *Polimernyye smesi* [Polymer blends]. Pod red. Pola D., N'yumena S. Moscow, Mir Publ., 1981, vol. 1, part 6, pp. 282–332.
26. Awaja F. Autohesion of Polymers. *Polymer*, 2016, no. 97, pp. 387–407.
27. Voyutskiy S. S., Panin R. M. *Praktikum po kolloidnoy khimii i elektronnoy mikroskopii* [Workshop on colloid chemistry and electron microscopy]. Moscow, Khimiya Publ., 1974. 224 p.
28. Kardashov D. A. *Sinteticheskiye klei* [Synthetic adhesives]. Moscow, Khimiya Publ., 1976. 504 p.
29. Voyutskiy S. S., Margolina Yu. L. Autohesion (self-adhesion) of high-molecular substances, about its nature. *Uspekhi khimii* [Advances in chemistry], 1949, vol. 18, no. 4. P. 449 (In Russian).
30. Voyutskii S. S., Markin Yu. I., Gorchakova U. M., Gul V. E. How temperature dependence and activation energy affects the adhesion of polymers to metals. *Adhesive age*. 1965, vol. 8, no. 11. P. 24.
31. Vasenin R. M. Adhesion pressure in the diffusion theory of adhesion of polymers. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya* [Macromolecular compounds], 1961, vol. 3, no. 5, pp. 679–685 (In Russian).
32. Vasenin R. M. The work of delamination in the diffusion theory of adhesion of polymers. *Adgeziya polimerov* [Adhesion of polymers]. Moscow, AN SSSR Publ., 1963. P. 17–22.
33. Chalykh A. E. *Diffuziya v polimernykh sistemakh* [Diffusion in polymer systems]. Moscow, Khimiya Publ., 1987. 312 p.

34. Chalykh A. E., Shcherbina A. A. Adhesion of polymers. *Klei. Germetiki. Tekhnologii* [Adhesives. Sealants. Technology], 2007, no. 11, pp. 2–15 (In Russian).
35. Shcherbina A. A., Chalykh A. E. New in the diffusion theory of adhesion of polymers. *Sb. statey XXV Vserossiyskoy konferentsii i 16-y Shkoly molodykh uchenykh* (“*Struktura i dinamika molekulyarnykh system*”) [Coll. articles of the XXV All-Russian Conference and the 16th School of Young Scientists (“Structure and dynamics of molecular systems”)]. Moscow, 2018, vol. 25, pp. 347–357 (In Russian).
36. Boyko Yu. M. *Adgezionnoye vzaimodeystviye mezhdu zasteklovannymi amorfnyimi polimerami. Avtoref. dis. ... dokt. fiz.-mat. nauk* [Adhesive interaction between vitrified amorphous polymers. Abstract of thesis Dr. phys. and math. sci.]. St. Petersburg, 2011. 33 p.
37. Kovačič L. *Lepenje kovov a plastov*. Praha, Alfa, 1980. 389 p. (Russ. ed.: Freydin A. S. *Skleivaniye metallov i plastmass*. Moscow, Khimiya Publ., 1985. 240 p.).
38. Gumarov A. Kh., Garipov R. M., Stoyanov O. V. Modification of coatings based on chlorosulfonated polyethylene with petroleum resin resins. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2011, no. 9, pp. 71–73 (In Russian).
39. Grant E. *Petroleum resins*. California, Menlo Park, 1978. 135 p.
40. Mildenberg R., Zander M., Collin G. *Hydrocarbon Resins*. Weinheim, Wiley-VCH, 1997. 178 p.
41. Benedek I. *Pressure-Sensitive Formulation*. Utrecht, VSP, 2000. 525 p.
42. Ullmann's *Polymers and Plastics*. Ed. B. Elvers. Weinheim, Wiley-VCH, 2016, vol. 4. 1934 p.
43. Lesnyak V. P., Gaponik L. V., Shiman D. I., Kostyuk S. V., Kaputsky F. N. *Sintez, modifikatsiya i primeneniye neftepolimernykh smol na osnove monomersoderzhashchikh piroliznykh fraktsiy* [Synthesis, modification and application of petroleum-polymer resins based on monomer-containing pyrolysis fractions]. *Khimicheskiye problemy sozdaniya novykh materialov i tekhnologiy: sb. trudov* [Chemical problems of creating new materials and technologies: digest of articles]. Minsk, BGU Publ., 2008, pp. 204–245 (In Russian).
44. Dumskiy Yu. V., Butov G. M., Dumskiy S. Yu., Kostrubina E. V., Kuznetsova N. A., Cherednikova G. F. New effective oligomeric softener rubber tires. *Kauchuk i rezina* [Rubber and rubber], 2013, no. 5, pp. 20–21 (In Russian).
45. Muehl J., Srica V., Jarm V., Kovac-Filipovic M. Characterization of petroleum resins by nuclear magnetic resonance spectrometry. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 1987, vol. 26, pp. 1284–1286.
46. Dumskiy Yu. V., No B. I., Butov G. M. *Khimiya i tekhnologiya neftepolimernykh smol* [Chemistry and technology of petroleum polymer resins]. Moscow, Khimiya Publ., 1999. 312 p.
47. Miloslavskiy D. G., Akhmed'yanova R. A., Liakumovich A. G., Plaksin A. S., Portnaya A. Ts. Deactivation of the catalyst system based on aluminum chloride in the synthesis of petroleum-polymer resins with epoxidized vegetable oils. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2011, vol. 14, no. 18, pp. 254–259 (In Russian).
48. Kristalex™ hydrocarbon resins for use in deep freeze packaging applications. *Eastman Chemical Company*. Available at: http://www.eastman.com/Literature_Center/T/TT76.pdf (accessed 11 March 2018).
49. Bobrov A. P., Galkovich A. A., Zakirova E. F. The use of hydrocarbon resin Polyter instead of styrene-indene resin in tire rubber. *Tezisy dokladov 7-y Rossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii rezinshchikov* (“*Syr'ye i materialy dlya rezinovoy promyshlennosti*”) [Abstracts of the 7th Russian Scientific and Practical Conference of Rubbers (“Raw materials and materials for the rubber industry”)]. Moscow, 2000. P. 237 (In Russian).
50. Vasil'evykh N. Ya., Kosso R. A. Oil Polymer Resin Polyter – a new thermoplastic plasticizer of rubber compounds. *Tezisy dokladov 7 Rossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii rezinshchikov* (“*Syr'ye i materialy dlya rezinovoy promyshlennosti*”) [Abstracts of the 7th Russian Scientific and Practical Conference of Rubbers (“Raw materials and materials for the rubber industry”)]. Moscow, 2000, pp. 237–239 (In Russian).
51. Semkina O. D., Krutskikh A. N., Makasova P. M., Dzhabrailova N. I., Shifrina I. G. Effect of polymer resins on the properties of rubbers. *Tezisy dokladov 7-y Rossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii rezinshchikov* (“*Syr'ye i materialy dlya rezinovoy promyshlennosti*”) [Abstracts of the 7th Russian Scientific and Practical Conference of Rubbers (“Raw materials and materials for the rubber industry”)]. Moscow, 2000, pp. 250–251 (In Russian).
52. Dumskiy Yu. V., Berents A. D., Kozodoy L. V., Mukhina T. N. *Neftepolimernyye smoly* [Petropolymer resins]. Moscow, TsNIITeneftkhim Publ., 1983. 65 p.
53. Chernaya A. N. *Poluchenkiye i svoystva polimernykh kompozitsiy, soderzhashchikh modifitsirovannyye neftepolimernyye smoly. Avtoreferat dis. kand. tekhn. nauk* [Preparation and Properties of Polymer Compositions Containing Modified Petroleum Polymer Resins. Abstract of thesis cand. of engineering sci.]. Voronezh, 2011. 20 p.
54. GOST 15627-79. Rubbers synthetic butadiene-methylstyrene SKMS-30ARK and butadiene-styrene SCS-30ARK. Technical specifications. Moscow, Izd-vo standartov Publ., 2003. 16 p. (In Russian).
55. Savel'chev A. P., Yashin A. S., Enikeev D. R., Krokhina S. S., Il'yazov M. F. *Kompozitsiya na osnove bituma i neftepolimernoy smoly dlya rezinovykh smesey* [Composition based on bitumen and petroleum resin for rubber compounds]. Patent RF, no. 2418020, 2011.

56. Puchkov A. F., Voronin I. N., Titov N. V., Kablov V. F. *Smola dlya povysheniya kleykosti rezinovykh smesey* [Resin for tackifying rubber compounds]. Patent RF, no. 2464291, 2012.

57. Perfil'yeva S. A., Shashok Zh. S., Uss E. P., Yusevich A. I., Trusov K. I. Investigations of the effect of petroleum-polymer resins on the properties of unfilled elastomeric compositions. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2017, no. 2: Chemical Technologies, Biotechnology, Geoecology, pp. 92–98 (In Russian).

58. Yusevich A. I., Trusov K. I., Shashok Zh. S., Uss E. P., Perfil'yeva S. A. Preparation of a petroleum polymer resin with predetermined properties from a heavy pyrolysis resin. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2017, no. 2: Chemical Technologies, Biotechnology, Geoecology, pp. 147–153 (In Russian).

59. GOST R 54552-2011. Rubbers and rubber compounds. Determination of viscosity, stress relaxation and scorch characteristics using a Mooney viscometer. Moscow, Standartinform Publ., 2013. 22 p. (In Russian).

60. GOST 415-75. Rubbers and rubber compounds. Method for determination of plastoelastic properties on a plastometer. Moscow, Izd-vo standartov Publ., 2002. 6 p. (In Russian).

61. Dick J. S. Rubber Technology. Compounding and Testing for Performance. Munich, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG. 567 p. (Russ. ed.: Dik Dzh. *Tekhnologiya reziny: retsepturostroyeniye i ispytaniya*. St. Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2010. 620 p.).

62. Reznichenko S. V. *Bol'shoy spravochnik rezinshchika. Chast' 1. Kauchuki i ingredienty* [Big reference book of a rezinshchik. Part 1. Rubbers and ingredients]. Moscow, Tekhinform Publ., 2012. 744 p.

Информация об авторах

Шашок Жанна Станиславовна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: zhanna-shashok@mail.ru

Перфильева Светлана Александровна – начальник испытательного сектора. ОАО «Белшина» (213824, г. Бобруйск, ул. Минское шоссе, Республика Беларусь). E-mail: svetaperfileva12@gmail.com

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com

Усс Елена Петровна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: uss@belstu.by

Юсевич Андрей Иосифович – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: usevich@mail.ru

Трусов Кирилл Игоревич – магистрант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: trusov2269@gmail.com

Information about the authors

Shashok Zhanna Stanislavovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zhanna-shashok@mail.ru

Perfileva Svetlana Aleksandrovna – Head of the Testing Sector. JSC “Belshina” (Minskoye shosse str., 213824, Bobruysk, Republic of Belarus). E-mail: svetaperfileva12@gmail.com

Prokopchuk Nikolai Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com

Uss Elena Petrovna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uss@belstu.by

Yusevich Andrey Iosifovich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Head of the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: usevich@mail.ru

Trusov Kiril Igorevich – Master's degree student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: trusov2269@gmail.com

Поступила 04.04.2019

УДК 678.024

О. И. Карпович, А. Л. Наркевич, А. Н. Калинка
Белорусский государственный технологический университет

ОЦЕНКА ФОРМУЕМОСТИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

В работе рассматривается процесс затекания расплава композиции материалов на основе металлосодержащих смешанных полимерных отходов в капилляр заданной геометрии под давлением. Разработана методика экспериментальной оценки глубины затекания композиций. На основании закона одномерной фильтрации нелинейно-вязких жидкостей со степенным законом течения и экспериментальных данных по глубине затекания композиций в капилляр рассчитаны эффективные коэффициенты проницаемости. При расчете учитывались основные параметры режима течения композиции. Установлены зависимости глубины затекания расплавов исследуемых композиций от температуры, давления, толщины капилляра.

Полученные данные позволяют рассчитывать режимы технологического процесса прессования предварительно пластицированной заготовки, способствующие формованию стенок изделий требуемой высоты и толщины. Результаты экспериментов показали, что композиции на основе металлосодержащих смешанных полимерных отходов обладают хорошей формуемостью. Изделия, изготовленные из таких отходов, могут иметь относительно высокие стенки и ребра жесткости.

Ключевые слова: металлосодержащие полимерные отходы, пласт-формование, технологические режимы, формуемость, глубина затекания.

O. I. Karpovich, A. L. Narkevich, A. N. Kalinka
Belarusian state technological University

EVALUATION OF FORMABILITY OF MATERIALS BASED ON METAL-CONTAINING POLYMERIC WASTES

The article deals with the process of melt flowing in the composition of materials based on metal-containing mixed polymer waste into a capillary of a given geometry under pressure. A technique has been developed to experimentally estimate the depth of flow of compositions. Based on the law of one-dimensional filtration of nonlinear viscous liquids with a power law of flow and experimental data on the depth of flow of compositions into the capillary, the effective permeability coefficients are calculated. The calculation took into account the main parameters of the flow regime of the composition. The dependences of the depth of flow of the melts of the studied compositions on the temperature, pressure, thickness of the capillary were established.

The data obtained allow us to calculate the modes of the technological process of pressing a pre-kneaded preform, which contributes to the formation of walls from products of the required height and thickness. The results of the experiments showed that compositions based on metal-containing mixed polymer waste have good formability. Products made from such waste may have relatively high walls and stiffeners.

Key words: metal-containing polymer waste, seam-shaping, technological regimes, formability, deep flowing.

Введение. В рамках выполнения задания государственной научно-технической программы Республики Беларусь «Природопользование и экологические риски» в ОАО «Белцветмет» ведется освоение производства транспортной тары (поддонов и контейнеров) из полимерсодержащих отходов, образующихся после разделки аккумуляторных батарей. В качестве технологического процесса формования изделий используется прессование предварительно пластицированной заготовки (пласт-формование). Данный процесс включает следующие стадии: подготовку и совмещение компонентов

в дозирующем устройстве; пластикацию композиции в червячном экструдере; накопление дозы и формирование заготовки в накопителе; перемещение заготовки в пресс-форму; деформирование заготовки на гидравлическом прессе (формообразование изделия); охлаждение в форме и извлечение изделия.

В результате разделки отработавших автомобильных аккумуляторных батарей образуются полимерсодержащие отходы двух типов [1]:

1) отходы после разделки корпусов аккумуляторных батарей (далее КАБ);

2) полимерсодержащие отходы после разделки внутренней части аккумуляторных батарей (далее ПОАБ).

Изучению состава и структуры полимерсодержащих отходов, физико-механических и технологических характеристик материалов на их основе уделено значительное внимание [1–3]. Установлено, что КАБ в композиции будут выступать как полимерное связующее, так как содержит более 97 мас. % термопластичных плавких полимеров (в основном полипропилен), а ПОАБ – в качестве наполнителя, так как 90 мас. % их компонентов неплавкие [1].

Разрабатываемые в рамках задания изделия – поддоны для медной катанки и контейнеры для перевозки отработавших аккумуляторных батарей – имеют достаточно сложную конфигурацию и ряд конструктивных элементов: стенки, ребра жесткости, бобышки, отверстия и т. д. Наличие данных элементов, а также высокая вязкость расплавов композиций существенно усложняют процесс формования. При назначении усилия деформирования заготовки необходимо знать, будет ли его достаточно для формования отдельных конструктивных элементов заданных размеров. Возможность получения подобных элементов не изучена.

Целью исследования является оценка режимов и возможности получения различных конструктивных элементов изделий из материалов на основе металлосодержащих смешанных полимерных отходов.

Основная часть. Рассмотрим процесс затекания расплава композиции в капилляр заданной формы и размеров под давлением p_0 (рис. 1).

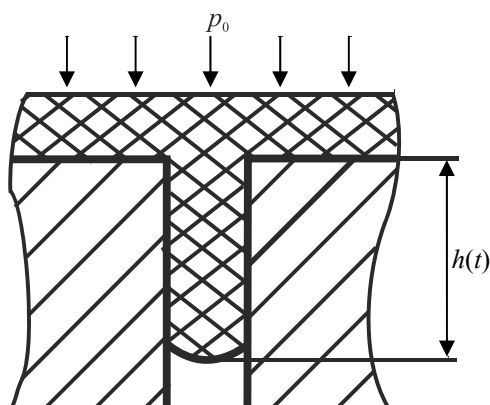


Рис. 1. Схема затекания расплава в капилляр

Закон одномерной фильтрации нелинейно-вязких жидкостей имеет следующий вид [4]:

$$q_x = \frac{K}{\mu^s} \left| \frac{dp}{dx} \right|^s, \quad (1)$$

где q_x – объемный расход жидкости через единицу площади нормального сечения в направлении течения;

K – коэффициент проницаемости, зависящий от формы и размеров капилляра;

μ – коэффициент консистенции;

$s = 1/n$;

n – параметр среды.

Интегрирование уравнения (1) с учетом $dp/dx = p_0/x$ дает следующую формулу для глубины затекания нелинейно-вязкой жидкости как функцию времени t :

$$h(t) = \left[(1+s)K(p_0/\mu(t))^s t \right]^{1/(s+1)}. \quad (2)$$

Расчет глубины затекания по формуле (2) затруднен, поскольку течение композиции происходит при неизотермическом режиме, а параметры μ и n зависят от температуры. Течение композиции прекращается при достижении в центре канала температуры ниже температуры плавления композиции.

Все эти факторы можно учесть при определении эффективного коэффициента проницаемости, так как распределение температуры по сечению капилляра, и, следовательно, температурная зависимость коэффициента консистенции, являются функциями характерного размера капилляра, т. е. его толщины.

Формуемость оценивали по глубине затекания расплава исследуемой композиции в капилляре с заданной геометрией. Схема определения глубины затекания представлена на рис. 2.

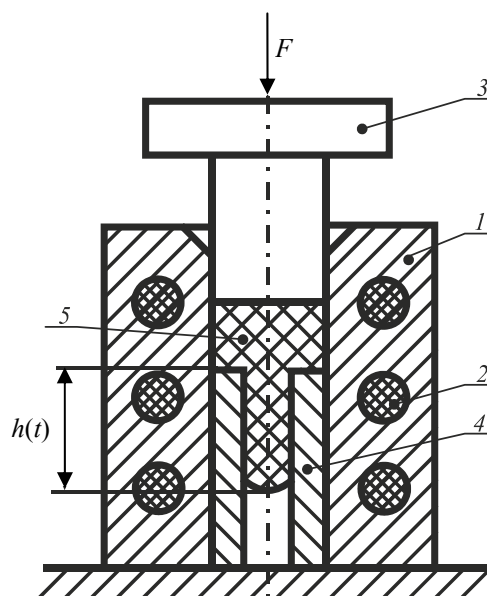


Рис. 2. Схема определения глубины затекания: 1 – обогреваемая пресс-форма; 2 – нагревательный элемент; 3 – пуансон; 4 – вкладыш; 5 – полимерная композиция

В обогреваемую пресс-форму устанавливали вкладыш с заданной формой капилляра. Температуру пресс-формы поддерживали с помощью нагревателей (20, 50, 80°C) с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. Так как сечение большинства конструктивных элементов в изделии можно представить в виде прямоугольника, форму капилляра принимали в виде прямоугольной щели шириной 30 мм. Варьировали толщину щели: 4, 6 и 8 мм соответственно. В пресс-форму помещали предварительно пластицированную в червячном экструдере ЧП 32×25 исследуемую композицию объемом $100 \pm 5 \text{ см}^3$. Варьировали температуру композиции: 200 и 230°C. Пресс-форму помещали под гидравлический пресс ИП-100 и создавали с помощью пуансона давление p_0 на композицию. После окончания течения фиксировали при соответствующих параметрах глубину $h(t)$ затекания композиции в капилляр. Проводили не менее пяти экспериментов для каждой толщины щели капилляра, температуры и давления. Находили средние арифметические значения, исключая аномальные значения по критерию Груббса при уровне значимости 0,05. По средним значениям экспериментальных данных строили графики зависимостей параметров.

На рис. 3 показана зависимость глубины затекания от давления для базовой композиции КАБ + 50% ПОАБ и композиции с содержанием КАБ + 70% ПОАБ [3].

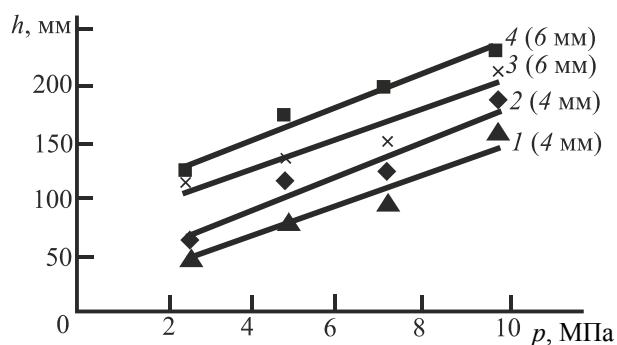


Рис. 3. Зависимость глубины затекания от давления для композиции КАБ + 50% ПОАБ (2, 4) и композиции с содержанием КАБ + 70% ПОАБ (1, 3) при исходной температуре заготовки 200°C и разной толщине капилляра – 4 и 6 мм

С увеличением давления глубина затекания увеличивается. Чем больше толщина капилляра, тем больше глубина затекания композиции.

На глубину затекания также влияет температура композиции (рис. 4). С увеличением температуры заготовки вязкость композиции снижается, следовательно, увеличивается глубина затекания.

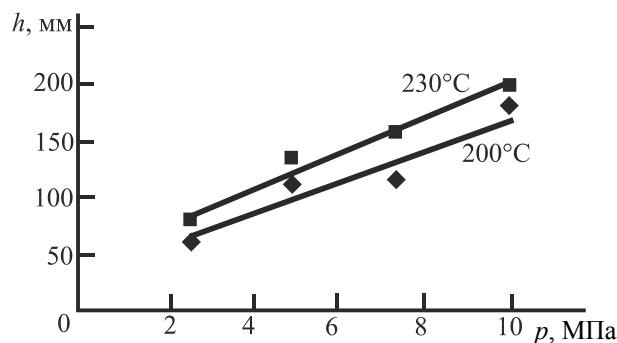


Рис. 4. Зависимость глубины затекания от давления для композиции КАБ + 50% ПОАБ при толщине капилляра 4 мм

Значения глубин затекания, полученные в результате эксперимента, подставляли в формулу (2). Для капилляров каждой толщины рассчитывали эффективный коэффициент проницаемости. Значения коэффициентов консистенции и параметров среды для расчета принимали согласно [3].

Время достижения расплавом в центре капилляра температуры ниже 165°C (температура плавления полипропилена) рассчитывали, используя значения коэффициентов температуропроводности материала, установленные на предыдущих этапах работы [3]. Полученные значения подставляли в формулу (2).

Рассчитанные значения эффективных коэффициентов проницаемости представлены в таблице.

Средние значения эффективного коэффициента проницаемости

Толщина капилляра, мм	Эффективный коэффициент проницаемости K , $1/\text{м}^{\text{s}+1}$
4	$8,6 \cdot 10^{-11}$
6	$13,6 \cdot 10^{-11}$
8	$14,7 \cdot 10^{-11}$

Заключение. Исследован процесс затекания расплавов композиции материалов на основе металлсодержащих смешанных полимерных отходов в капилляр заданной геометрии, моделирующий формирование изделия методом прессования предварительно пластицированной заготовки. Изучено влияние глубины затекания от температуры и давления, которое характеризует формуемость материалов.

Используя данные таблицы и формулу (2), можно рассчитывать технологические режимы, необходимые для получения стенок изделий требуемой высоты и толщины: температуру заготовки, давление прессования и время выдержки изделия под давлением при формовании.

В целом результаты эксперимента показывают, что исследуемые материалы на основе отходов обладают достаточно хорошей формуемостью. Из материалов на основе металлосодержащих

смешанных полимерных отходов возможно получение различных конструктивных элементов изделий, таких как стенки, ребра жесткости, бобышки, отверстия и т. д.

Литература

1. Состав и структура полимерсодержащих отходов ОАО «Белцветмет» / О. И. Карпович [и др.] // Труды БГТУ. 2015. № 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. С. 74–77.
2. Физико-механические свойства композиционных материалов на основе полимерсодержащих отходов ОАО «Белцветмет» / О. И. Карпович [и др.] // Труды БГТУ. 2015. № 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. С. 78–82.
3. Карпович О. И., Калинка А. Н., Наркевич А. Л. Технологические характеристики материалов на основе металлосодержащих полимерных отходов, получаемых методом пласт-формования // Труды БГТУ. 2016. № 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. С. 73–78.
4. Ставров В. П. Формообразование изделий из композиционных материалов. Минск: БГТУ, 2006. 482 с.

References

1. Karpovich O. I., Revyako M. M., Khrol E. Z., Dubina A. V. Composition and structure of polymer waste from JSC “Beltsvetmet”. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 74–77 (In Russian).
2. Karpovich O. I., Narkevich A. L., Khrol E. Z., Petrushenya A. F., Pozhen'ko Ya. I. Physical and mechanical properties of composite materials based on polymer waste from JSC “Beltsvetmet”. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 78–82 (In Russian).
3. Karpovich O. I., Kalinka A. N., Narkevich A. L. Technological characteristics of materials based on metal-containing polymer waste obtained by formation. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 73–78 (In Russian).
4. Stavrov V. P. *Formoobrazovaniye izdeliy iz kompozitsionnykh materialov* [Forming of products from composite materials]. Minsk, BGTU Publ., 2006. 482 p.

Информация об авторах

Карпович Олег Иосифович – кандидат технических наук, доцент, исполняющий обязанности заведующего кафедрой механики и конструирования. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: karpovich@belstu.by

Наркевич Анна Леонидовна – кандидат технических наук, доцент кафедры механики и конструирования. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: narkevich_ann@belstu.by

Калинка Анна Николаевна – заведующий лабораторией кафедры механики и конструирования. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: a.n.k@mail.ru

Information about the authors

Karpovich Oleg Iosifovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Acting Head of the Department of Mechanics and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: karpovich@belstu.by

Narkevich Anna Leonidovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Mechanics and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: narkevich_ann@belstu.by

Kalinka Anna Nikolayevna – Head of Laboratory of the Department of Mechanics and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.n.k@mail.ru

Поступила 11.04.2019

УДК 676.153:62-493

Е. В. Дубоделова¹, С. И. Шпак¹, П. И. Письменский², Т. В. Соловьева¹¹Белорусский государственный технологический университет²УП «БР-Консалт»**ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ МАССА ИЗ ЩЕПЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
В КОМПОЗИЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД**

Доказана возможность совместного использования хвойной и лиственной древесины, характеризующихся неоднородностью свойств, для получения термомеханической массы. Установлено, что применение активирующей добавки – сульфита натрия в количестве 1,0% позволяет использовать древесину березы (*Betula verrucosa Ehrh.*) в композиции с древесиной ели (*Picea abies Karst*) в количестве до 20%. При этом достигается сравнимый с еловой термомеханической массой комплекс бумагообразующих свойств, а также несколько повышаются оптические и печатные свойства бумаги, полученной на ее основе. Это обусловлено протеканием в процессе термогидролитической обработки в присутствии сульфита натрия физико-химических процессов, связанных с гидролитической деструкцией лигноуглеводного комплекса древесины и формированием более сомкнутой структуры бумажного листа.

Ключевые слова: термомеханическая масса, композиция, сульфит натрия, древесина березы, древесина ели, математическое моделирование, оптимизация, бумагообразующие свойства, оптические свойства, печатные свойства.

E. V. Dubodelova¹, S. I. Shpak¹, P. I. Pis'menskiy², T. V. Solov'yeva¹¹Belarusian State Technological University²UE "BR-Consult"**THERMOMECHANICAL MASS FROM A CHIP WITH USE
IN THE COMPOSITION OF WOOD OF LARGE BREEDS**

The possibility of joint use of softwood and hardwood, characterized by heterogeneity of the in properties, to obtain a thermomechanical pulp has been proved. It has been established that the use of an activating additive, sodium sulfite in quantity 1.0%, makes it possible to use birch wood (*Betula verrucosa Ehrh.*) In a composition with spruce wood (*Picea abies Karst*) in an amount up to 20%. At the same time, a complex of paper-forming properties comparable to that of thermomechanical pulp is achieved, and the optical and printing properties of paper obtained on its basis are slightly increased. This is due to the occurrence in the process of thermohydrolytic treatment in the presence of sodium sulfite of physico-chemical processes associated with the hydrolytic destruction of the lignohydrate complex of wood and the formation of a more closed structure of the paper.

Key words: thermomechanical mass, composition, sodium sulfite, birch wood, spruce wood, mathematical modeling, optimization, paper-forming properties, optical properties, printing properties.

Введение. В настоящее время рынок первичных волокнистых полуфабрикатов, к которым относится целлюлоза и древесная масса, согласно данным Продовольственной и сельскохозяйственной организации ООН (ФАО), является стабильным (объем производства в 2017 г. составил 184 млн т) и характеризуется положительной динамикой как производства (прирост за 2016–2017 г. составил 1%), так и экспорта (прирост 3% за аналогичный период) [1]. При этом коэффициент рекуперирования в целлюлозно-бумажной промышленности остается значительным и составляет порядка 55%. Данное обстоятельство объясняется схожими тенденциями производства (объем производства составляет порядка 400 млн/год) и потребления бумаги и картона в мире за последние 8 лет [1–3]. Структуру производимой

продукции характеризуют следующие основные товарные группы, расположенные в порядке убывания объемов их производства: тароупаковочная продукция, печатная и писчая, бытовая и гигиеническая, газетная бумага. При этом за последние годы для такой категории, как бумага для полиграфии (газетная, печатная и писчая) наблюдалось снижение производства, однако она остается основной и ее доля в структуре составляет около 30% [1–3]. Все указанные товарные группы требуют использования первичных волокнистых полуфабрикатов, которые должны характеризоваться не только определенным комплексом бумагообразующих, оптических и печатных свойств, но и показателей, свидетельствующих о безопасности и рентабельности бумажно-картонного производства. В связи с вышесказанным, несмотря на очевид-

ные достоинства целлюлозы, древесная масса является более конкурентоспособным первичным волокнистым полуфабрикатом, так как характеризуется низкой энергоемкостью и стоимостью, высоким выходом по отношению к древесине (80–95%) при минимальном количестве образуемых отходов и выбросов. Как и отмечено в работе [4], основными поставщиками оборудования комплексных технологических линий по производству современных видов древесной массы из щепы (термомеханическая (ТММ), химико-термомеханическая (ХТММ) и их модификации) в Евразийском экономическом Союзе остаются две крупные компании – Andritz (Австрия) и Metso Paper (Финляндия).

Согласно перечню ИТС 1-2015 «Производство целлюлозы, древесной массы, бумаги, картона», на территории Республики Беларусь в настоящее время реализованы две наилучшие доступные технологии производства древесной массы. Первая линия по производству ТММ методом RTS компании Andritz для газетной бумаги мощностью 40 000 т/год функционирует на РУП «Завод газетной бумаги» (г. Шклов), вторая предполагает производство белой ХТММ для получения полиграфического мелованного и немелованного трехслойного картона с использованием оборудования Andritz мощностью 200 000 т/год на Добрушской бумажной фабрике «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои». Выпуск ТММ для газетной бумаги ориентирован на использование древесины ели, ХТММ для полиграфического картона – на рассеяннососудистые лиственные породы (береза и осина). По данным концерна «Беллесбумпром», существенный вклад в выполнение параметров социально-экономического развития лесопромышленного комплекса, определенных на 2018 г., вносила экономия затрат, реализуемая в том числе за счет комплексного использования древесных ресурсов. При этом, по-нашему мне-

нию, необходимо учитывать состояние и тенденции в лесном фонде страны. Согласно Государственному лесному кадастру Республики Беларусь, по состоянию на 1 января 2018 г. общий запас насаждений составил 1796,0 млн м³, лесистость территории республики – 39,8%, что выше среднемирового уровня. В то же время породный состав лесов страны не отличается большим разнообразием (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что преобладающими породами в структуре лесов Республики Беларусь являются сосна – 50,3%, береза – 23,2%, ель и ольха черная – 9,2 и 8,5% соответственно [5]. При этом основными потребляемыми лесопромышленным комплексом древесными породами выступают хвойные, такие как сосна и ель, в мебельном производстве востребована древесина дуба. В то же время, как видно из табл. 1, наблюдается тенденция уменьшения запасов древесины наиболее ценных пород. Доля сосны и дуба в общей структуре лесов снизилась за 10 лет на величину 0,1%, доля ели – на 0,2%. За этот же период в лесном фонде республики от воздействия природно-климатических факторов в среднем ежегодно погибало 14 тыс. га лесных насаждений. Неблагоприятные погодные условия были основной причиной гибели лесов. В 2016 г. общая площадь погибших насаждений была в три раза больше, чем среднее значение за предыдущие десять лет. В 2017 г. площадь погибших насаждений была максимальной за весь период ведения мониторинга и составила 35,4 тыс. га. Более 90% всей площади погибших лесов составили насаждения, погибшие от воздействия стволовых вредителей. При этом чаще от их воздействия гибли именно сосновые и еловые насаждения. Усыхание еловых лесов вызвано в основном воздействием короедатипографа, сосновых лесов – воздействием вершинного короеда. Кроме того, болезнями поражено 29% всех растущих еловых деревьев, имевших какие-либо видимые повреждения [6].

Таблица 1

Породная структура лесов Республики Беларусь

Древесная порода	Процент породы в общей структуре лесов, %	
	2006 г.	2017 г.
Преобладающие хвойные породы		
Сосна (<i>Pinus sylvestris</i> L.)	50,4	50,3
Ель (<i>Picea abies</i> Karst)	9,4	9,2
Преобладающие лиственные породы		
Береза (<i>Betula verrucosa</i> Ehrh.)	22,4	23,2
Ольха черная (<i>Alnus glutinosa</i> (L.) Gaertn)	8,5	8,5
Дуб (<i>Quercus Robur</i> L.)	3,5	3,4
Осина (<i>Populus tremulae</i> L.)	2,0	2,1
Прочие хвойные и лиственные породы		
Прочие породы	3,3	3,3

По рассеянносудистым лиственным породам наблюдается прирост запасов древесины (табл. 1). При этом фактическая гибель деревьев находится в пределах среднестатистического значения [6]. В связи с вышесказанным актуальны работы по расширению сырьевой базы для производства первичных волокнистых полуфабрикатов в виде ТММ за счет использования древесины лиственных пород.

Основная часть. Рекомендуются породами для производства ТММ являются древесина ели (*Picea abies* Karst) и пихты сибирской (*Abies sibirica*) и их смеси, обеспечивающие требуемый уровень качества прежде всего по физико-механическим показателям. Лиственные породы древесины, по сравнению с хвойными, такой уровень не обеспечивают, так как имеют меньшее количество механических волокон, характеризующихся небольшой длиной и тонкостенностью; содержат много гемицеллюлоз и меньше целлюлозы, их ткани отличаются трубчатый строением. Это накладывает отпечаток на формирование комплекса бумагообразующих, оптических и печатных свойств ТММ из древесины лиственных пород. По-нашему мнению, исходя из особенностей RTS-метода, заключающихся в кратковременной (10–20 с) гидротермической обработке щепы при температуре 160°C и последующем высокочастотном ее размоле под давлением 0,5–0,6 МПа в рафинере первой ступени при скорости вращения дисков 2500–3000 об/мин, появляется возможность совместного использования древесины ели и рассеянносудистых лиственных пород. В доказательство выдвинутому предположению можно привести тот факт, что среди основных достоинств RTS-метода в ИТС 1-2015 отмечена оптимизация степени размягчения лигнина, позволяющая увеличить степень фибрилляции и поверхность волокон при размоле, а также повышение прочностных показателей продукции.

Целью проведенных настоящих исследований являлось формирование физико-механических показателей ТММ с использованием в композиции древесины лиственных пород и анализ оптических и печатных свойств, получаемых на ее основе бумаг.

В качестве лиственной породы была выбрана древесина березы (*Betula verrucosa* Ehrh.), характеризующаяся максимальным запасом в Республике Беларусь (табл. 1). В отличие от широко применяемых мировыми производителями лиственных и хвойных пород, ей присуща самая высокая плотность. Известно, что в производстве древесной массы предпочтение следует отдавать породам древесины с низкой плотностью, обладающим более тонкими стенками волокон, которые легче приобретают гибкость

и пластичность посредством поглощения энергии. Однако древесина березы характеризуется повышенной плотностью (в среднем 650 кг/м³), что обеспечивает ей повышенный уровень физико-механических показателей при равномерном распределении анатомических элементов в структуре, низкой склонностью к гниению и содержанию экстрактивных веществ [7–10]. Для исследования возможности использования смесей древесных пород, характеризующихся неоднородностью свойств, был задействован прием химического активирования древесины перед размолом с использованием высокорекреационного сульфита натрия по отношению как к хвойной, так и лиственной древесине, (ГОСТ 5644) [11, 12].

Получение ТММ является трехстадийным процессом. Моделирование каждой стадии в лабораторных условиях представлено в табл. 2.

Организационной основой для математического описания и оптимизации технологического процесса получения ТММ являлся многофакторный ортогональный, близкий к *D*-оптимальному, план эксперимента Коно [13]. Он позволяет при минимальном количестве определений получить достаточно полную информацию о значениях показателей в исследуемом факторном пространстве. Факторы, которые были приняты в качестве независимых переменных: температура гидротермической обработки щепы (x_1 , °C); расход сульфита натрия (x_2 , % к абсолютно сухой древесине); содержание древесины березы в композиции (x_3 , %). Уровни варьирования факторов представлены в табл. 3. Выбор диапазонов варьирования температуры гидротермической обработки обусловлен различной температурой пластификации лигнина хвойных и лиственных пород [14]; расхода сульфита натрия – технологическими особенностями производства ТММ по методу RTS и экономической целесообразностью (табл. 3).

Результаты реализации плана эксперимента приведены в табл. 3. Статистическую обработку полученных экспериментальных данных в целях решения оптимизационных задач осуществляли с помощью встроенных функций электронных таблиц MS Excel. Установлено, что зависимости критериев оптимизации от независимых переменных описываются полиномами второго порядка с парным взаимодействием:

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_4 \cdot x_1 \cdot x_2 + b_5 \cdot x_1 \cdot x_3 + b_6 \cdot x_2 \cdot x_3 + b_7 \cdot x_1 \cdot x_1 + b_8 \cdot x_2 \times x_2 + b_9 \cdot x_3 \cdot x_3.$$

Полученные расчетным путем коэффициенты результирующего аппроксимирующего полинома представлены в табл. 4.

Таблица 2

Параметры получения древесной массы из щепы

Условия гидротермической обработки	Первая ступень размола	Вторая ступень размола
Используемое оборудование		
Лабораторный автоклав	Центробежный размалывающий аппарат (ЦРА)	Ножевая дисковая мельница (НДМ) лабораторного размалывающего комплекта (ЛКР)
Режимы		
Гидромодуль – 1:10 Температура – 155–175 Продолжительность выдержки – 15 мин	Продолжительность размола щепы – 30 мин Концентрация массы – 6%	Концентрация массы – 2% Частота вращения диска – 1200 и 2000 мин ⁻¹

Таблица 3

Результаты реализации плана эксперимента

Факторы			Критерии оптимизации		
Температура гидротермической обработки, °С	Расход сульфита натрия, %	Содержание древесины березы в композиции с елью, %	Степень помола, °ШР	Содержание крупноволокнистой фракции, %	Разрывная длина, км
155	0	0	59	33,9	3,15
165	0	0	66	36,1	3,39
175	0	0	70	38,1	3,65
155	0,5	0	64	35,0	3,30
165	0,5	0	68	33,5	3,64
175	0,5	0	73	31,0	3,84
155	1	0	67	37,9	4,12
165	1	0	72	42,5	4,73
175	1	0	77	47,9	4,98
165	0	15	69	34,8	3,00
175	0	15	74	39,2	3,34
165	0,5	15	71	37,9	3,50
155	1	15	70	33,4	3,48
175	1	15	79	41,1	3,67
155	0	30	70	29,3	2,65
165	0	30	74	32,1	2,72
175	0	30	77	33,6	3,29
155	0,5	30	72	28,7	3,15
175	0,5	30	81	31,5	3,29
155	1	30	73	33,7	3,14
165	1	30	76	31,1	3,51

Таблица 4

Рассчитанные коэффициенты уравнений регрессий

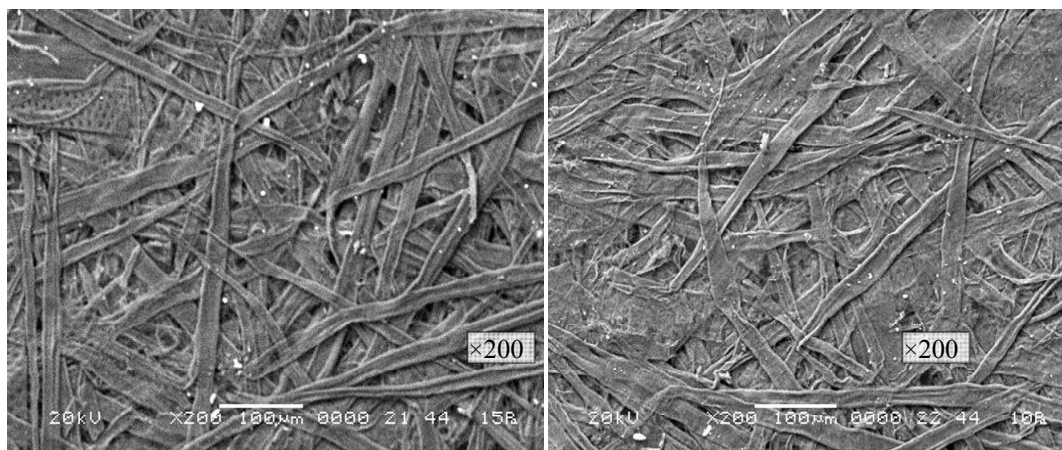
Значения коэффициента									
<i>b9</i>	<i>b8</i>	<i>b7</i>	<i>b6</i>	<i>b5</i>	<i>b4</i>	<i>b3</i>	<i>b2</i>	<i>b1</i>	<i>b0</i>
Степень помола									
0,001	-1,890	0,001	-0,160	-0,0040	-0,040	1,015	15,630	0,320	-5,110
Содержание крупноволокнистой фракции									
-0,009	11,870	-0,006	-0,203	-0,0030	0,044	0,601	-13,020	1,995	-144,740
Разрывная длина									
0,001	0,422	-0,001	-0,021	-0,0002	-0,002	0,002	1,116	0,315	-25,160

Анализ значений коэффициентов, приведенных в табл. 4, показал, что наибольший вклад в величину степени помола (y_1) закономерно вносит расход активирующего древесные волокна сульфита натрия (x_2). При этом с увеличением его расхода возрастает степень помола ТММ, определенная в соответствии с ГОСТ 14363.4. Это положительно отражается на фракционном составе ТММ, на что указывает снижение доли крупноволокнистой фракции и, как следствие, повышается ее прочность (табл. 3). В связи с тем, что действие сульфита натрия носит разнонаправленный характер для трех выбранных критериев оптимизации, необходимо было найти оптимальное сочетание факторов, обеспечивающих наилучшие бумагообразующие свойства ТММ с использованием в композиции ТММ древесины березы. Для этого применяли надстройку «Поиск решения» среды MS Excel. Установлено, что максимальное значение обобщенного критерия оптимизации W , равное 0,68, достигается при температуре гидротермической обработки 170°C , расходе сульфита натрия 1,0% и содержании древесины березы в композиции 20%.

При изготовлении термомеханической массы в соответствии с полученными значениями факторов (параметров) показатели качества ТММ и бумаги на ее основе были следующие: степень помола – 75°ШР ; содержание крупноволокнистой фракции – 38,4%; разрывная длина образца бумаги – 3,78 км. Кроме бумагообразующих свойств, важное значение при изготовлении бумаги для полиграфии оказывают оптические и печатные свойства используемых в композиции волокнистых полуфабрикатов. К ним относятся прежде всего нормируемая

стандартами белизна, а также оцениваемые при печати оптическая плотность поверхности, воспроизведение шрифтов, контраст печати и координаты цветности. Установлено, что при использовании сульфита натрия на стадии гидротермической обработки повышается белизна ТММ из еловой древесины на 22%, а из березовой древесины – на 15%. При этом в случае применения в композиции щепы древесины березы в количестве 20% улучшились на величину около 5% оптическая плотность, воспроизведение шрифтов, контраст печати и координаты цветности. Это можно объяснить формированием более сомкнутой структуры бумажного листа, что подтверждается методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок).

Из рисунка видно, что за счет гидротермической обработки в присутствии сульфита натрия, вводимого в количестве 1%, происходит уплотнение поверхности бумаги путем более тесного соприкосновения волокон за счет пластификации лигноуглеводного комплекса и его частичного разрушения под действием сульфита натрия. Также для объяснения полученных результатов нами были применены методы термогравиметрии, ИК- и рентгенографии. Установлено, что в процессе термогидролитической обработки протекают физико-химические процессы, связанные с гидролитической деструкцией лигноуглеводного комплекса древесины. На это указывает снижение энергии активации для полисахаридов на 11% и увеличение данного показателя для лигноуглеводного комплекса на 78%; изменение пиковых интенсивностей полос поглощений в областях 1243 , 1732 , 1738 см^{-1} ; повышение степени кристалличности целлюлозы с 55,7 до 61%.



а

б

Сканограммы поверхности бумаги на основе термомеханической массы из лиственной древесины:
а – из необработанной химическим реагентом древесной щепы;
б – из древесной щепы, обработанной сульфитом натрия

Заключение. Результаты проведенного эксперимента позволяют высказать рекомендации о замене 20% древесины ели на древесину березы при производстве ТММ и целесообразности применения обработки щепы сульфитом

натрия с расходом 1% на стадии гидротермической обработки, что приведет к формированию требуемого уровня физико-механических, оптических и печатных свойств получаемой на ее основе бумаги.

Литература

1. Global production and trade of forest products in 2017: Statistiques des produits forestiers // FAO [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.fao.org/forestry/statistics/80938/en/> (дата обращения 15.03.2019).
2. Глобальная лесная продукция 2015: факты и цифры // Продовольственная и сельскохозяйственная организация ООН [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.fao.org/3/a-i6669r.pdf> (дата обращения 15.03.2019).
3. Ежегодник лесной продукции ФАО 2016 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.fao.org/3/19987M/i9987m.pdf> (дата обращения 15.03.2019).
4. Механическая древесная масса – полуфабрикат XXI века. Развитие технологии и оборудования, расширение производства и применения // ЛесПромИнформ. № 8 (39). 2006 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://lesprominform.ru/jarticles.html?id=1267> (дата обращения 15.03.2019).
5. Лесной фонд [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.mlh.by/our-main-activites/forestry/forests> (дата обращения 15.03.2019).
6. Мониторинг лесов [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.nsmos.by/uploads/archive/Sborniki/7%20FOREST%20Monitoring> (дата обращения 01.04.2019).
7. Смолин А. С., Шабиев Р. О., Яккола П. Исследование дзета-потенциала и катионной потребности волокнистых полуфабрикатов // Химия растительного сырья. 2009. № 1. С. 177–184.
8. Шагаев О. В., Бергстрем Б. Новая система производства механической массы высокого качества // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2005. № 9. С. 50–51.
9. Пузырев С. С. Современная технология механической массы: в 2-х т. СПб.: ВЕСП., 1996. Т. 2. Механическая масса из щепы. 236 с.
10. Соловьева Т. В., Шульга В. Э. Технология древесной массы из щепы. Минск: БГТУ, 2008. 136 с.
11. Особенности использования осинового сырья в ЦБП / Э. Л. Аким [и др.] // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2009. № 8. С. 54–60.
12. Способ получения волокнистого полуфабриката для газетной бумаги: пат. 20617 РБ, МПК D 21 В 1/02 / О. А. Новосельская, П. А. Письменский, Т. В. Соловьева, Ю. Г. Лука, Е. Л. Каташевич; заявитель учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет» (Республика Беларусь). № а20130975; заявл. 14.08.2013; опубл. 03.04.2015.
13. Пен Р. З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства. Красноярск: КГУ, 1982. 192 с.
14. Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб.: Лань, 2010. 624 с.

References

1. Global production and trade of forest products in 2017: Statistiques des produits forestiers. *FAO*. Available at: <https://www.mlh.by/our-main-activites/forestry/forests> (accessed 15.03.2019).
2. Global Forest Products 2015: facts and figures. *Prodovol'stvennaya i sel'skokhozyaystvennaya organizatsiya Ob'yedenennykh Natsiy* [Food and Agriculture Organization of the United Nations]. Available at: <http://www.fao.org/3/a-i6669r.pdf> (accessed 15.03.2019).
3. *Ezhegodnik lesnoy produktsii FAO 2016* [Yearbook of forest products FAO 2016]. Available at: <http://www.fao.org/3/19987M/i9987m.pdf> (accessed 15.03.2019).
4. Mechanical wood pulp – a semi-finished product of the XXI-century. Development of technology and equipment, expansion of production and use. *LesPromInform* [LesPromInform: Professional wood-working journal], 2006, no. 8 (39) (In Russian). Available at: <https://lesprominform.ru/jarticles.html?id=1267> (accessed 15.03.2019).
5. *Lesnoy fond* [Forest Fund]. Available at: <https://www.mlh.by/our-main-activites/forestry/forests> (accessed 15.03.2019).
6. *Monitoring lesov* [Forest monitoring]. Available at: <http://www.nsmos.by/uploads/archive/Sborniki/7%20FOREST%20Monitoring> (accessed 01.04.2019).
7. Smolin A. S., Shabiev R. O., Jakkola P. Study of zeta potential and cationic demand of fibrous semi-finished products. *Himiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2009, no. 1, pp. 177–184 (In Russian).

8. Shagaev O. V., Bergstrom B. New high quality mechanical pulp manufacturing system. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton* [Cellulose. Paper. Cardboard], 2005, no. 9, pp. 50–51 (In Russian).
9. Puzyrev S. S. *Sovremennaya tekhnologiya mekhanicheskoy massy. Tom 2. Mekhanicheskaya massa iz shchepy* [Modern technology of mechanical mass. Vol. 2. The mechanical mass of chips]. St. Petersburg, VESP Publ., 1996. 236 p.
10. Solov'yeva T. V., Shul'ga V. Je. *Tekhnologiya drevesnoy massy iz shchepy* [Pulp technology from wood chips]. Minsk, BGTU Publ., 2008. 136 p.
11. Akim E. L., Kovalenko M. V., Rasskazova N. Ya., Buchel'nikov Ya. V. Features of the use of aspen wood in pulp and paper industry. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton* [Cellulose. Paper. Cardboard], 2009, no. 8, pp. 54–60 (In Russian).
12. Novosel'skaya O. A., Pis'menskiy P. A., Solov'yova T. V., Luka Yu. G., Katashevich E. L. *Sposob polucheniya voloknistogo polufabrikata dlya gazetnoy bumagi* [The method of producing fibrous semi-finished product for newsprint]. Patent BY, no. 20617, 2016.
13. Pen R. Z. *Statisticheskiye metody modelirovaniya i optimizatsii protsessov tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva* [Statistical methods for modeling and optimization of pulp and paper production processes]. Krasnoyarsk, KGU Publ., 1982. 192 p.
14. Azarov V. I., Burov A. V., Obolenskaya A. V. *Khimiya drevesiny i sinteticheskikh polimerov* [Chemistry of wood and synthetic polymer]. St. Petersburg, Lan' Publ., 2010. 624 p.

Информация об авторах

Дубоделова Екатерина Владимировна – кандидат технических наук, доцент кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: katedubodelova@tut.by

Шпак Сергей Иванович – кандидат технических наук, доцент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: spak_s@belstu.by

Письменский Павел Игоревич – кандидат технических наук, ведущий специалист отдела развития производства. Унитарное предприятие «БР-Консалт» (220002, г. Минск, просп. Машерова, 35, Республика Беларусь). E-mail: pismenskiy.p@wood.by

Соловьева Тамара Владимировна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: solovyova_tv@belstu.by

Information about the authors

Dubodelova Ekaterina Vladimirovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Physical and Chemical Methods of Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: katedubodelova@tut.by

Shpak Sergey Ivanovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: spak_s@belstu.by

Pis'menskiy Pavel Igorevich – PhD (Engineering), Leading Specialist the Production Development Department. Unitary Enterprise “BR-Consult” (35, Masherova Ave., 220002, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pismenskiy.p@wood.by

Solov'yeva Tamara Vladimirovna – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: solovyova_tv@belstu.by

Поступила 10.04.2019

УДК 537.226

Т. А. Шичкова¹, Г. К. Савчук², А. К. Летко³¹Белорусский государственный технологический университет²Белорусский национальный технический университет³Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси
по материаловедению**МИКРОСТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЭЛЕКТРИКОВ
НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТОВ ТИПА $A(R_{0,5}B_{0,5})O_3$**

В данной работе исследованы микроструктура и диэлектрические свойства керамик на основе перовскитов вида $A(B'_nB''_m)O_3$, где в A позиции находятся двухвалентные катионы Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , а в позицию B введены разновалентные катионы (Sm^{3+} , Nd^{3+} , Nb^{5+} , Ta^{5+}), взятые в соотношениях, необходимых для образования твердых растворов со структурой перовскита. Установлено, что средний размер зерен керамик составляет 2–5 мкм, а плотность достигает 95% и выше. Получено, что при введении в B -подрешетку комплексных перовскитов ионов Sm^{3+} значения тангенса угла диэлектрических потерь монотонно возрастают с повышением температуры, что указывает на то, что потери обусловлены в основном электропроводностью. Установлено, что составы, содержащие Sr, Sm и Ta, наиболее перспективны в качестве основы для разработки новых технических материалов высокостабильных групп с диэлектрической проницаемостью порядка 13–14.

Ключевые слова: микроструктура, спекание, микроволновая диэлектрическая керамика, комплексные перовскиты, диэлектрические свойства.

Т. А. Shitchkova¹, G. K. Sauchuk², A. K. Letko³¹Belarusian State Technological University²Belarusian National Technical University³Scientific and Practical Materials Research Center of the National Academy
of Sciences of Belarus**MICROSTRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF DIELECTRICS
ON THE BASIS OF PEROVSKITES OF TYPE $A(R_{0,5}B_{0,5})O_3$**

In this work the microstructure and dielectric properties of ceramics based on perovskites of the form $A(B'_nB''_m)O_3$ were investigated, where the divalent cations Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} are in the A position, and mixed-valent cations (Sm^{3+} , Nd^{3+} , Nb^{5+} , Ta^{5+}) are introduced into the B position taken in the ratios necessary for the formation of solid solutions with perovskite structure. It is established that the average grain size of ceramics is 2–5 μm , and the density is 95% and higher. It was found that with the introduction of complex Sm^{3+} perovskites into the B sublattice, the value of the tangent of dielectric loss increases monotonically with increasing temperature, which indicates that the losses are mainly due to electrical conductivity. It has been established that compositions with Sr, Sm and Ta are the most promising as the basis for the development of new technical materials of highly stable groups with a dielectric constant of about 13–14.

Key words: The microstructure, sintering, microwave dielectric ceramic, perovskite, dielectric properties.

Введение. В настоящее время интенсивное развитие мобильных коммуникаций нуждается в новых материалах микроволнового диапазона, более совершенных элементах и устройствах на их основе, таких как полосно-пропускающие фильтры, резонаторы, осцилляторы и др. Это стимулирует дальнейшие исследования по созданию новых материалов с определенным набором свойств, которые обладают высокой термостабильностью.

Новые поколения систем и устройств СВЧ диапазона должны иметь минимальное потребление энергии и обладать узкой частотной из-

бирательностью, что определяется высокой добротностью (Q) используемого для изготовления диэлектрика. Малые потери и высокая стабильность диэлектрической проницаемости (ϵ) в СВЧ-устройствах – это параметры, которые зависят от характеристик используемого для их изготовления керамического диэлектрического материала. Вклад диэлектрических потерь в общие потери устройств является доминирующим на частотах порядка 1 МГц, поэтому именно на этих частотах определяются значения тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) керамик. Общими требованиями, которые

предъявляются для керамических СВЧ-материалов, являются широкий диапазон значений диэлектрической проницаемости (ϵ) с близким к нулю температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости (ТК ϵ) и малые диэлектрические потери, приводящие к высоким значениям добротности ($Qf \sim 1/\text{tg}\delta$). Материалы для СВЧ-техники наряду с перечисленными требованиями должны обладать высокой стабильностью диэлектрических свойств в диапазоне рабочих температур.

Известно, что высокими значениями добротности и приемлемыми для СВЧ диапазона значениями других диэлектрических параметров обладают комплексы перовскиты вида $A(B_nB_m)O_3$ [1–4]. Например, керамика $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ имеет значение $Qf \sim 43\,000$ ГГц [4].

Основная часть. Целью данной работы являлось исследование условий получения и физических свойств керамик с высокой термостойкостью диэлектрических свойств на основе перовскитов вида $A(R_{0,5}B_{0,5})O_3$, где $A \equiv Ba, Sr, Ca, R \equiv Nd, Sm, B \equiv Nb, Ta$.

В качестве объектов исследования использовались образцы керамических материалов, полученных на основе твердых растворов состава $A(R_{1/2}B_{1/2})O_3$ со структурой перовскита, где в A позиции находились двухвалентные катионы, а в позицию B входили разовалентные катионы ($Sm^{3+}, Nd^{3+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}$). При этом в зависимости от валентности катионов R и B их соотношение сохраняло электронейтральность ячейки. Образцы керамических материалов для исследования были получены в лаборатории «Электронная керамика» НПП по материаловедению НАН Беларуси по двухстадийной керамической технологии: синтез, затем спекание [5].

Исходными материалами для синтеза порошков комплексных перовскитов являлись: $CaCO_3, SrCO_3, BaCO_3, Sm_2O_3, Nd_2O_3, Nb_2O_5$ и Ta_2O_5 высокой чистоты. Навески порошков соответствовали стехиометрии выбранных для исследования составов. Смешивание порошков и мокрый помол проводились в этиловом спирте, после чего смеси синтезировались методом твердофазных реакций при температуре 1200°C в течение 10 ч. Синтезированные порошки после добавления связки перетирались и прессовались в таблетки диаметром 8 или 12 мм. Спекание осуществлялось при температурах $1320\text{--}1490^\circ\text{C}$ в течение 10 ч.

Фазовый состав, как синтезированных порошков перовскитов вида $A(R_{0,5}B_{0,5})O_3$, так и полученных после спекания керамик, осуществлялся с помощью рентгенофазового анализа. Наблюдение морфологии поверхности и определение размеров зерен и пористости исследуемых керамик производилось с помощью

растрового электронного микроскопа марки LEO фирмы «Карл Цейсс». Измерения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь на частоте 1 МГц осуществлялись при комнатной температуре на анализаторе импеданса Agilent E4991A. Температурные зависимости ϵ и $\text{tg}\delta$ измерялись на той же частоте в интервале температур от -30°C до $+300^\circ\text{C}$ по стандартной методике [5] с помощью моста E7-8.

Исследования по изучению условий получения керамических образцов показали, что синтезированные составы спекаются в плотные (плотность 95% и выше) керамические образцы при температурах в интервале $1450\text{--}1490^\circ\text{C}$.

Таблица 1

Размеры зерен и пористость керамик в зависимости от состава

Состав	Температура спекания, $^\circ\text{C}$	Размер зерен, мкм
$Ba(Nd_{0,5}Nb_{0,5})O_3$	1480	2,5–6
$Sr(Nd_{0,5}Nb_{0,5})O_3$	1480	1–2,5
$Ca(Nd_{0,5}Nb_{0,5})O_3$	1480	2–6
$Ca(Sm_{0,5}Nb_{0,5})O_3$	1450	1–3
$Sr(Sm_{0,5}Nb_{0,5})O_3$	1450	0,5–5,5
$Ba(Sm_{0,5}Nb_{0,5})O_3$	1450	3–4,5
$Sr(Sm_{0,5}Ta_{0,5})O_3$	1490	1,5–4

Размеры зерен и пористость образцов, оцененные по микрофотографиям SEM (рис. 1–2), представлены в табл. 1. Анализ данных табл. 1 показал, что средний размер зерен увеличивается при росте ионного радиуса катиона в A подрешетке.

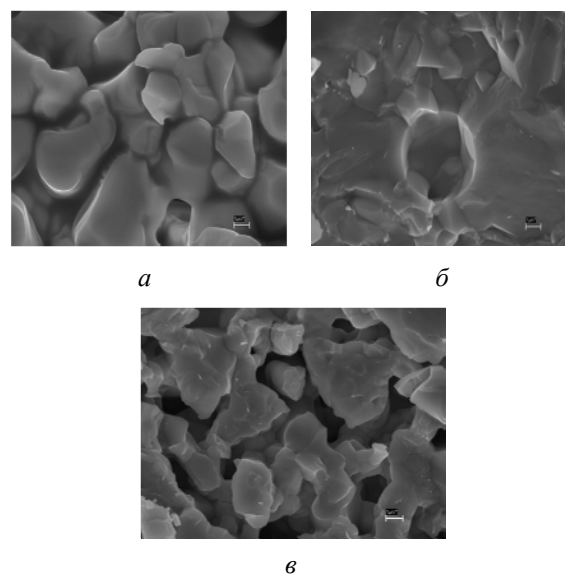


Рис. 1. Вид зернистой структуры керамик состава $A(Nd_{0,5}Nb_{0,5})O_3$, где в позициях A :
а – Ba; б – Sr; в – Ca

При этом, как показали микроструктурные исследования, зерна керамик $\text{Ca}(\text{Nd}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ (рис. 1, в) и $\text{Ca}(\text{Sm}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ (рис. 2, в) агломерированы. Это говорит о том, что в керамиках, содержащих кальций, в процессе спекания возникает сильная межзеренная связь.

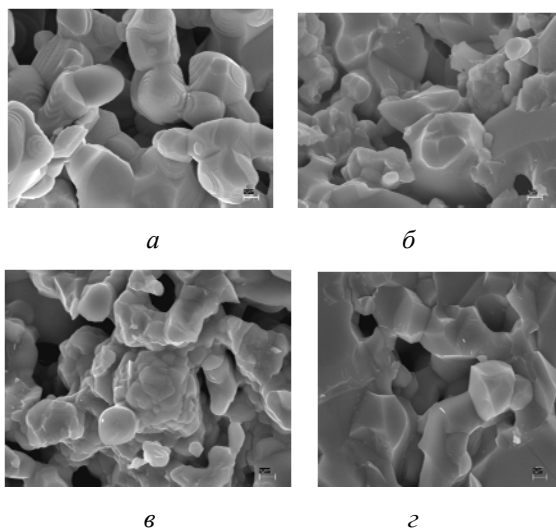


Рис. 2. Вид зернистой структуры керамик $A(\text{Sm}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$, где в позициях A :
а – Ba; б – Sr; в – Ca; з – $\text{Sr}(\text{Sm}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_3$

Фазовый анализ, проведенный с помощью порошковой дифракции рентгеновских лучей (рис. 3), показал, что спеченные керамические образцы являлись однофазными и имели перовскитную кристаллическую структуру.

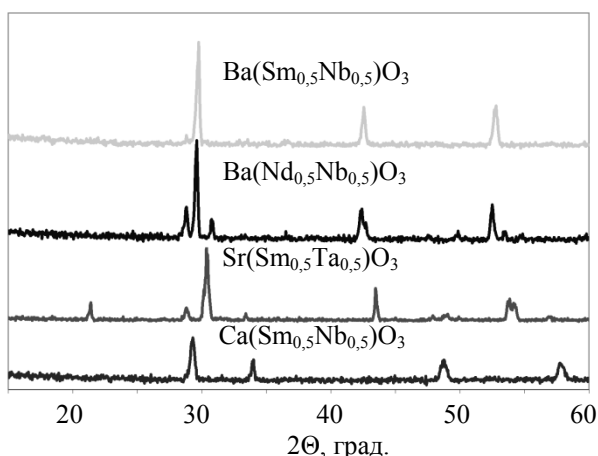


Рис. 3. Вид рентгенограмм керамик после спекания

Неполная идентичность рентгенограмм изучаемых керамик (рис. 3) обусловлена различием в размерах ионов в A подрешетке. Это приводит к изменению угла наклона октаэдров и, как следствие, к понижению симметрии кристаллической решетки.

В результате исследования диэлектрических свойств было установлено, что образцы

всех составов имеют низкие значения диэлектрических потерь (табл. 2, рис. 4–5). Особый интерес для практики представляют диэлектрики, у которых $\text{tg}\delta < 10^{-4}$.

Таблица 2
Диэлектрические параметры керамик семейства комплексных перовскитов состава $A(R_{0,5}B_{0,5})\text{O}_3$ (на частоте 1 МГц)

Состав	Температура спекания, °С	ϵ	$\text{tg}\delta$
$\text{Ba}(\text{Nd}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$	1480	51	$3 \cdot 10^{-3}$
$\text{Sr}(\text{Nd}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$	1480	38	$1,2 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ca}(\text{Nd}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$	1480	47	$1,4 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ca}(\text{Sm}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$	1450	29	$< 10^{-4}$
$\text{Sr}(\text{Sm}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$	1450	31,4	$4 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ba}(\text{Sm}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$	1450	48	$3 \cdot 10^{-4}$
$\text{Sr}(\text{Sm}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_3$	1490	13	$< 10^{-4}$

Температурные измерения диэлектрической проницаемости показали высокую стабильность этой величины для всех изучаемых образцов в широком интервале температур – от +30°С до +300°С (рис. 4). Действительно, температурные зависимости величины ϵ для всех образцов представляют собой прямые, параллельные или незначительно наклоненные к оси температур, что свидетельствует о высокой термостабильности относительной диэлектрической проницаемости соответствующих керамических материалов. Это особенно характерно для состава $\text{Sr}(\text{Sm}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_3$, для которого температурный коэффициент диэлектрической проницаемости практически равен нулю во всем рассматриваемом интервале температур (рис. 4). Установлено, что чем крупнее размеры зерен соответствующих керамик, тем выше значение диэлектрической проницаемости ϵ .

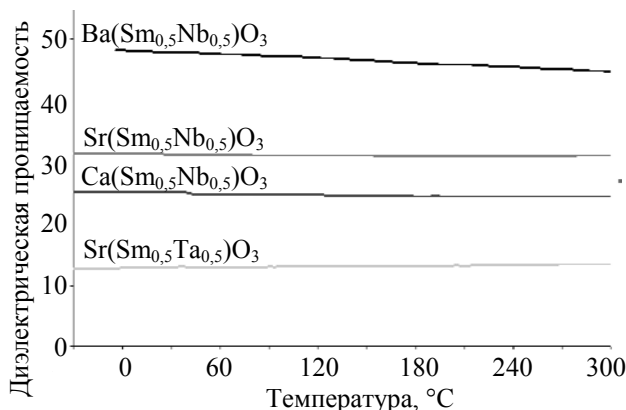


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамик

Установлено, что введение Sm в B -подрешетку комплексных перовскитов приводит к тому, что температурные зависимости тангенса

угла диэлектрических потерь (рис. 5) приобретают монотонно возрастающий характер, который однако менее выражен для составов с Ba и Ca в *A* позиции.

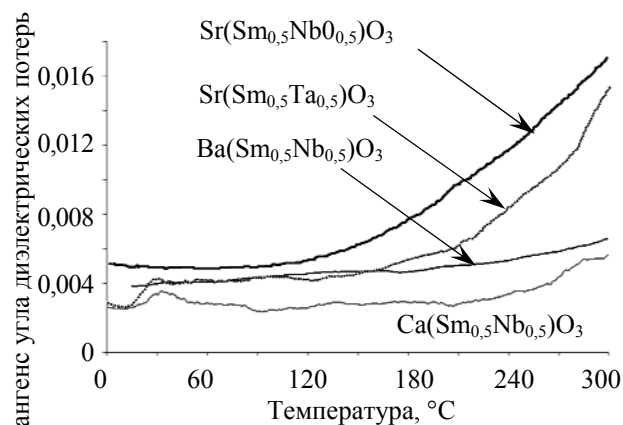


Рис. 5. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь керамик

Такое поведение величины $\text{tg}\delta$ имеет место в диэлектриках, где потери в основном обусловлены электропроводностью, а не релаксационными процессами, которые либо отсутствуют, либо их роль незначительна.

Заключение. Таким образом, в результате проведенных исследований получен ряд новых керамических диэлектрических материалов на основе твердых растворов состава $A(R_{0,5}B_{0,5})O_3$ со структурой перовскита, содержащих редкоземельные ионы в *B*-позициях. Показано, что керамики обладают очень низкими значениями диэлектрических потерь, высокой термостабильностью диэлектрической проницаемости в широком интервале температур. Такие особенности параметров исследованных диэлектрических материалов делают их перспективными с точки зрения практического использования в СВЧ устройствах различного назначения.

Литература

1. Bhagat S., Prasad K. Structural and impedance spectroscopy analysis of $Ba(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ceramic // *Phys. Status Solidi (a)*. 2010. Vol. 207. P. 1232–1239.
2. Structural and electrical properties of lead free ceramic: $Ba(Nd_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ / Amar Nathla K. [et al.] // *Advances in Materials Research*. 2013. Vol. 2, no. 2. P. 119–131.
3. Ротенберг Б. А., Рубинштейн О. В., Штельмах С. В. Микроструктура и диэлектрические свойства керамики $Ba[Ti_{1-x}](Ln_{1/2}Nb_{1/2})_xO_3$ // *Неорганические материалы*. 2014. Т. 50. № 8. С. 921–928.
4. Yong J. W., Xiang M. C. Microwave dielectric characteristics of $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ceramics sintered at low-temperatures // *Materials and Engineering*. 2003. Vol. B100. P. 244–247.
5. Акимов А. И., Савчук Г. К. Керамические материалы (диэлектрические, пьезоэлектрические, сверхпроводящие): условия получения, структура, свойства. Минск: БГУ, 2012. 256 с.

References

1. Bhagat S., Prasad K. Structural and impedance spectroscopy analysis of $Ba(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ceramic. *Phys. Status Solidi (a)*, 2010, vol. 207, pp. 1232–1239.
2. Amar Nathla K., Prasad K., Chandra K. P., Kulkarni A. R. Structural and electrical properties of lead free ceramic: $Ba(Nd_{1/2}Nb_{1/2})O_3$. *Advances in Materials Research*, 2013, vol. 2, no. 2, pp. 119–131.
3. Rotenberg B. A., Rubenshteyn O. V., Stel'makh S. V. Microstructure and dielectric properties of ceramics $Ba[Ti_{1-x}](Ln_{1/2}Nb_{1/2})_xO_3$. *Neorganicheskiye materialy* [Inorganic materials], 2014, vol. 50, no. 8, pp. 921–928 (In Russian).
4. Yong J. W., Xiang M. C. Microwave dielectric characteristics of $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ceramics sintered at low-temperatures. *Materials and Engineering*, 2003, vol. B100, pp. 244–247.
5. Akimov A. I., Savchuk G. K. *Keramicheskiye materialy (dielektricheskiye, p'yezoelektricheskiye, sverkhprovodyashchiye): usloviya polucheniya, struktura, svoystva* [Ceramic materials (dielectric, piezoelectric, superconducting): conditions of production, structure, properties]. Minsk, Belarusian State University Publ., 2012. 256 p.

Информация об авторах

Шичкова Татьяна Александровна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shi17@list.ru

Савчук Галина Казимировна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики. Белорусский национальный технический университет (220013, г. Минск, пр-т Независимости, 65, Республика Беларусь). E-mail: galya159@rambler.ru

Летко Анжелика Константиновна – научный сотрудник лаборатории электронной керамики. Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 19, Республика Беларусь). E-mail: letko@physics.by

Information about the authors

Shitchkova Tatiana Aleksandrovna – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Physical, Colloid and Analytical Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shi17@list.ru

Sauchuk Galina Kazimirovna – PhD (Physics and Mathematics), Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: galya159@rambler.ru

Letko Anzhelika Konstantinovna – Researcher, the Laboratory of Electronical Ceramics, Scientific and Practical Materials. Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovki str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: letko@physics.by

Поступила 11.04.2019

УДК 665.65

Е. И. Грушова, Г. Д. Блинецов, М. А. Горошко, М. В. Станько
Белорусский государственный технологический университет

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ПЕНТАЭРИТРИТА НА СВОЙСТВА НЕФТЯНОГО БИТУМНОГО ВЯЖУЩЕГО

Исследовано влияние на процесс окисления нефтяного гудрона добавки многоатомного спирта – пентаэритрита.

Показано, что пентаэритрит интенсифицирует процесс структурообразования в нефтяной дисперсной системе. Это позволяет проводить окисление при меньших энергозатратах, т. е. более низкой температуре в сравнении с традиционным окислением гудрона. На основе данных структурно-группового анализа проиллюстрировано, что при совместном окислении гудрона и пентаэритрита существенно возрастает содержание компонентов битумного вяжущего, отвечающих за твердость битума – асфальтенов, за его пластические свойства – смол.

Ключевые слова: окисление, гудрон, пентаэритрит, битумное вяжущее, структурно-групповой состав, свойства, энергозатраты.

E. I. Grushova, G. D. Bliznetsov, M. A. Haroshka, M. V. Stan'ko
Belarusian State Technological University

THE EFFECT OF ADDITION OF PENTAERYTHRITIS ON THE PROPERTIES OF OIL BITUMEN BINDER

The influence of the addition of a polyhydric alcohol, pentaerythritis, on the oxidation of petroleum tar, is researched.

Pentaerythrit has been shown to intensify the process of structure formation in the oil dispersion system; what allows to carry out oxidation at smaller energy consumption, i. e. lower temperature in comparison with traditional oxidation of tar. Based on the data of the structural-group analysis, it is shown that with joint oxidation of tar and pentaerythritis the content increases significantly of components of bituminous binder responsible for hardness – asphaltenes, for its plastic properties – resins.

Key words: oxidation, tar, pentaerythrit, bituminous binder, structural-group composition, properties, energy consumption.

Введение. Растущий автомобильный парк страны, строительство и реконструкция дорог с большими сроками эксплуатации дорожного покрытия обуславливают необходимость применения высококачественного битумного вяжущего для получения стойкого и долговечно-го асфальтобетона.

В настоящее время известен ряд технологий, позволяющих повысить качество битумных вяжущих до требуемого уровня: компаундирование гудрона с различными тяжелыми нефтяными остатками, использование в процессах компаундирования перекисленного гудрона, модифицирование окисленного гудрона полимерными добавками различной природы [1, 2]. При этом особое внимание уделяется технологии получения полимерно-битумного вяжущего, свойства которого можно регулировать за счет изменений состава (природы) полимерных модификаторов. Однако в этом случае в основном используют дорогостоящие полимеры, а процесс гомогенизации системы битум – полимерный модификатор существенно повышает затраты на нагрев смеси до температуры 160°C и более, ее перемешивание в течение 1,0–1,5 ч.

Основная часть. В связи с вышеизложенным для улучшения свойств битумного вяжущего в данной работе стояла задача разработать рациональный способ структурирования нефтяной дисперсной системы (НДС).

Объектами исследования служили образцы окисленных битумов, полученные при окислении нефтяного гудрона совместно с добавкой многоатомного спирта – пентаэритрита (ПЭ). ПЭ вводили в разогретый до 70°C гудрон при интенсивном перемешивании. Для оценки влияния ПЭ на формирование структуры НДС параллельно получали битумное вяжущее из гудрона, не содержащего ПЭ, а также исследовали процесс преобразования гудрона и гудрона с добавкой ПЭ только за счет термического воздействия. Термические и термоокислительные процессы проводили в керамическом реакторе объемом 500 мл, в котором при температуре 160 ± 2°C осуществляли или интенсивное механическое перемешивание, или перемешивание за счет барботажа воздуха, который вводили в сырье через маточник. Выбор данной температуры обусловлен тем, что образование полярных групп (гидроксильных, карбонильных,

карбоксильных), способных реагировать с гидроксильными группами ПЭ, увеличивается с понижением температуры окисления [3]; константы равновесия реакций этерификации, алкоголиза не зависят от температуры [4]; при термической обработке ($t = 180\text{--}200^\circ\text{C}$) порошкообразных композиций борной кислоты и ПЭ получают полимеры [5]; в присутствии кислотных катализаторов этерификация протекает при $70\text{--}150^\circ\text{C}$ [4]; этерификацию спиртов карбоновыми кислотами, алкоголиз можно осуществлять в отсутствие катализаторов [6] или в присутствии протонных кислот.

Содержание ПЭ в гудроне составляло 3 мас. %, что сопоставимо с количеством полимерной добавки, вводимой в окисленный битум при получении полимерно-битумного вяжущего [7].

Полученные образцы битумных вяжущих анализировали известными методами [8] (табл. 1).

Согласно данным табл. 1, при термической обработке смеси гудрона с ПЭ несколько возрастает пластичность вяжущего. А если смесь состава гудрон + 3 мас. % ПЭ подвергать термоокислительному воздействию, то существенно повышается твердость получаемого продук-

та. При этом для получения вяжущего с такой же температурой размягчения, как и при термоокислительном воздействии на гудрон, длительность процесса можно сократить в два раза. Это говорит о том, что структурирование гудрона в присутствии многоатомного спирта протекает более интенсивно.

Результаты исследования структурно-группового состава полученных образцов вяжущих по данным ИК-спектров (табл. 2), выполненные согласно [9], по методу Маркусона [10] (табл. 3), подтверждают вышеизложенное. Окисление гудрона с модифицирующей добавкой обеспечивает образование более структурированного битумного вяжущего, чем процесс окисления гудрона, и в более мягких условиях (при температуре 160°C , вместо 200°C). В продукте возрастает содержание ароматических структур (C_A), доля заместителей в ароматических структурах ($C_{ар}$), снижается парафинистость. Все это отражается на содержании в битумах масел, смол и асфальтенов: доля дисперсионной среды снижается с 3,24 до 1,98, но доля асфальтенов возрастает с 0,23 до 0,31, почти в два раза растет содержание связующего компонента, т. е. смол [11].

Таблица 1

Характеристика битумных вяжущих

Показатель	Время воздействия, ч	Способ воздействия на гудрон			
		термический (1)		термоокислительный (2)	
		гудрон	гудрон + 3 мас. % ПЭ	гудрон ($t = 200^\circ\text{C}$)	гудрон + 3 мас. % ПЭ
Температура размягчения, $^\circ\text{C}$	0	43,1	–	43,1	–
	0,5	43,5	43,9	–	–
	1,0	44,1	44,5	–	–
	1,5	44,4	44,9	–	–
	2,0	44,8	45,2	45,8	48,4
	4,0	–	–	–	51,2
	6,0	–	–	–	54,4
	8,0	–	–	51	58,3
Пенетрация при 25°C , $\times 0,1$ мм	–	195	173	146	86
Индекс пенетрации	–	–1,81	1,1	2,5	2,2
Температура хрупкости, $^\circ\text{C}$	–	–32,8	–32,4	–28,5	–27,5
Интервал пластичности	–	77,6	65,4	49,5	64,1

Таблица 2

Структурно-групповой состав вяжущих по данным ИК-спектроскопии

Исходное сырье вяжущего и способ воздействия	Спектральные коэффициенты					
	$C_A = \frac{D_{1600}}{D_{720}}$	$C_{П} = \frac{D_{720}}{D_{1600}}$	$C_{Н} = \frac{D_{960}}{D_{1465}}$	$C_{O} = \frac{D_{1700}}{D_{1465}}$	$C_S = \frac{D_{1600}}{D_{1465}}$	$C_{A3} = \frac{D_{814}}{D_{1600}}$
1 Гудрон	0,82	1,21	–	0,12	0,1	0,15
Гудрон (160°C , 2 ч)	1,12	0,89	–	0,14	0,12	0,71
Гудрон + 3 мас. % ПЭ (160°C , 2 ч)	1,09	0,94	0,06	0,10	–	0,43

Окончание табл. 2

Исходное сырье вяжущего и способ воздействия	Спектральные коэффициенты					
	$C_A = \frac{D_{1600}}{D_{720}}$	$C_{II} = \frac{D_{720}}{D_{1600}}$	$C_H = \frac{D_{960}}{D_{1465}}$	$C_O = \frac{D_{1700}}{D_{1465}}$	$C_S = \frac{D_{1600}}{D_{1465}}$	$C_{A3} = \frac{D_{814}}{D_{1600}}$
2 Гудрон (200°C, 8 ч)	0,93	1,07	0,08	0,13	0,10	0,28
Гудрон + 3 мас. % ПЭ (160°C, 2 ч)	1,15	0,87	0,07	0,12	0,11	0,66
Гудрон + 3 мас. % ПЭ (160°C, 8 ч)	1,23	0,81	0,11	0,20	0,18	0,65

Таблица 3

Структурно-групповой анализ битумных вяжущих

Показатель	Исходное сырье	
	гудрон (200°C)	гудрон + 3 мас. % ПЭ (160°C)
Содержание в вяжущем, мас. %:		
масел (М)	76,4	66,5
смол (С)	4,7	9,6
асфальтенов (А)	18,9	23,9
M/(C + A)	3,24	1,98
A/(C + M)	0,23	0,31

Заключение. Установлено, что окисление гудрона в присутствии добавки пентаэритрита сопровождается интенсивным структурообразованием, так как при снижении температуры процесса в гудроне содержится больше способных к взаимодействию с гидроксильными группами

спирта реакционных групп. В результате создаются необходимые условия для более интенсивного структурообразования получения с меньшими энергетическими затратами полимерно-битумного вяжущего с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Литература

1. Производство окисленных дорожных битумов в соответствии с ГОСТ 33133-2014 на базе гудронов с различной вязкостью / А. С. Ширкунов [и др.] // Вестник ПНИПУ. 2018. № 2. С. 60–65.
2. Евдокимова Н. Г. Разработка научно-технических основ производства современных битумных материалов как нефтяных дисперсных систем: дис. ... д-ра техн. наук. М., 2015. 417 с.
3. Гун Р. Б. Нефтяные битумы. М.: Химия, 1973. С. 432.
4. Потехин В. М., Потехин В. В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2005. 912 с.
5. Пименов А. А., Васильев А. В. Особенности использования нецелевых продуктов нефтепереработки для повышения качества дорожных битумов // Журнал экологии и промышленной безопасности. 2016. № 2. С. 59–62.
6. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1988. 592 с.
7. Изучение влияния состава нефтяной основы на свойства дорожных полимербитумных вяжущих / А. С. Ширкунов [и др.] // Вестник Пермского государственного технического университета. Химическая технология и биотехнология. 2009. Т. 9. С. 154–161.
8. Модификация свойств дорожных вяжущих полимерными отходами / О. В. Куис [и др.] // Труды БГТУ. 2017. № 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. С. 64–68.
9. Аддитивы-модификаторы для интенсификации прямой перегонки нефти и процесса окисления тяжелых нефтяных остатков Е. И. Грушова [и др.] // Труды БГТУ. 2015. № 4: Химия и технология орган. в-в и биотехнология. С. 121–125.
10. Дияров И. Н., Хамидуллин Р. Ф., Солодова Н. П. Химия нефти: руководство к практическим и лабораторным занятиям. Казань: КНИТУ, 2013. 464 с.
11. Худякова Т. С. Количественная оценка сцепления дорожных битумов с минеральным материалом // Химия и технология топлив и масел. 1987. № 6. С. 35–36.

References

1. Shirkunov A. S., Ryabov V. G., Rudelev E. A., Fadeev S. A. Production of oxidized road bitumen in accordance with on the basis of tars with different viscosity. *Vestnik PNIPU* [Bulletin of PNRPU], 2018, no. 2, pp. 60–65 (In Russian).

2. Evdokimova N. G. *Razrabotka nauchno-tehnicheskikh osnov proizvodstva sovremennykh bitumnykh materialov kak neftyanykh dispersnykh sistem. Dis. dokt. tekhn. nauk* [Development of the scientific and technical basis for the production of modern bitumen materials as oil disperse systems. Doct. Diss.]. Moscow, 2015. 417 p.
3. Gun R. B. *Neftyanyye bitумы* [Petroleum bitumen]. Moscow, Khimiya Publ., 1973. 432 p.
4. Potekhin V. M., Potekhin V. V. *Osnovy teorii khimicheskikh protsessov tekhnologii organicheskikh veshchestv i neftepererabotki* [Fundamentals of the theory of chemical processes of the technology of organic substances and oil refining]. St. Petersburg, Khimizdat Publ., 2005. 912 p.
5. Pimenov A. A., Vasil'yev A. V. Features of the use of non-target products of oil refining to improve the quality of road bitumen. *Zhurnal ekologii i promyshlennoy bezopasnosti* [Journal of Ecology and Industrial Safety], 2016, no. 2, pp. 59–62 (In Russian).
6. Lebedev N. N. *Khimiya i tekhnologiya osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza* [Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis]. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 592 p.
7. Shirkunov A. S., Ryabov V. G., Degtyannikov A. S., Karmanova M. Yu. Study of the effect of the composition of the oil base on the properties of road polymer-bitumen binders. *Vestnik Permskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya* [Bulletin of Perm State Technical University. Chemical technology and biotechnology], 2009, vol. 9, pp. 154–161 (In Russian).
8. Kuis O. V., Grushova E. I., Pakhomchik A. S., Yusevich A. I., Dikut' M. V., Shrubok A. O. Modification the properties of road binders polymeric waste. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2017, no. 2: Chemical Engineering, Biotechnology, Geoecology, pp. 64–68 (In Russian).
9. Grushova E. I., Yurkevich A. Yu., Yusevich A. I., Malevich N. N., Sharif A. S. Additives-modifiers for invesisation of oil straight-run distillation and heavy petroleum resedues oxidation. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4: Chemistry and Technology of Organic Substances and Biotechnology, pp. 121–125 (In Russian).
10. Diyarov I. N., Khamidullin R. F., Solodova N. P. *Khimiya nefi: rukovodstvo k prakticheskim i laboratornym zanyatiyam* [Chemistry of Petroleum: A guide to practical and laboratory studies]. Kazan', KNITU Publ., 2013. 464 p.
11. Khudyakova T. S. Quantifying adhesion of road bitumens with mineral material. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and Technology of Fuels and Oils], 1987, no. 6, pp. 35–36 (In Russian).

Информация об авторах

Грушова Евгения Ивановна – доктор технических наук, профессор кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: grushova.e@mail.ru

Блинецов Геннадий Дмитриевич – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: genabliznecov177@gmail.com

Горошко Марк Александрович – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: geg-iiuxto@ya.ru

Станько Марина Викторовна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: marishka.stanko@yandex.ru

Information about the authors

Grushova Evgeniya Ivanovna – DSc (Engineering), Professor, the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grushova.e@mail.ru

Bliznetsov Gennadiy Dmitriyevich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: genabliznecov177@gmail.com

Haroshka Mark Aleksandrovich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: geg-iiuxto@ya.ru

Stan'ko Marina Victorovna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: marishka.stanko@yandex.ru

Поступила 10.04.2019

УДК 677.494

Н. Р. Прокопчук¹, Г. Г. Кондратенко², Д. В. Прищепенко¹, В. В. Машель³¹Белорусский государственный технологический университет²Белорусский государственный медицинский университет³10-я городская клиническая больница г. Минска**МОДИФИКАЦИЯ НАНОВОЛОКОН ХИТОЗАНА СОЛЯМИ МЕТАЛЛОВ
И ИЗУЧЕНИЕ ИХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ**

В данной работе рассматриваются вопросы разработки изделий медицинского назначения, получаемых методом электроформования. В качестве полимерной основы использовали хитозан – биосовместимый полимер, обладающий ранозаживляющими свойствами. Отличительной особенностью получаемых нановолокон является высокоразвитая поверхность, пористость. Нановолокна хитозана получали по технологии NanoSpider на установке NSLAB 500 S (ELMARCO, Чехия). Подобраны и научно обоснованы параметры процесса электроформования для разрабатываемых изделий медицинского назначения. В статье представлены результаты изучения антибактериальных свойств комплекса нановолокон хитозана с ионами серебра и церия методом диффузии вещества в плотной питательной среде и суспензионным количественным методом. Комплекс ионов серебра и церия с хитозаном имеет высокий потенциал как антимикробное средство и требует дальнейшего изучения.

Ключевые слова: электроформование, хитозан, нановолокно, NanoSpider, раневое покрытие, антимикробная активность.

N. R. Prokopchuk¹, G. G. Kondratenko², D. V. Prishchepenko¹, V. V. Mashel³¹Belarusian State Technological University²Belarusian State Medical University³10th Minsk City Clinical Hospital**MODIFICATION OF CHITOSAN NANOFIBERS BY METAL SALTS**

This paper deals with the development of medical devices obtained by electroforming. Chitosan, a biocompatible polymer with wound-healing properties, was used as a polymer base. A distinctive feature of the obtained nanofibers is a highly developed surface, porosity. Nanofibers were hit-free using the NanoSpider technology on an NSLAB 500 S installation (ELMARCO, Czech Republic). The parameters of the process of electroforming for developed medical products are selected and scientifically grounded. The article presents the results of the study of the antibacterial properties of a complex of nanofibers of chitosan with silver and cerium ions by diffusion of the substance in a dense nutrient medium and suspension quantitative method. The complex of silver and cerium ions with chitosan has a high potential as an antimicrobial agent and requires further study.

Key words: electrospinning, chitosan, nanofiber, NanoSpider, wound coating, antimicrobial activity.

Введение. Одним из перспективных направлений в области бионанотехнологий является технология NanoSpider – бескапиллярное электроформование нановолокон из растворов полимеров, отличающихся сверхразвитой структурой и пористостью. Благодаря этим свойствам они показывают высокую эффективность в фильтрационных, сорбционных процессах; используются для обеспечения антимикробных и антивирусных барьерных свойств; регулирования водопроницаемости и паропроницаемости; их применяют для создания перевязочных средств при лечении обширных ожоговых поверхностей, незаживающих ран и трофических язв различного происхождения.

С конца XX в. интерес исследователей всего мира к процессу получения функциональных материалов методом электроформования во-

локна постоянно возрастает. Разработкой теоретических основ, формовочных растворов, а также аппаратных реализаций метода занимаются ведущие научно-исследовательские группы в США, Южной Корее, Израиле, Китае, Чехии, Швейцарии, Польше. Разработаны, реализуются и успешно функционируют лабораторные и промышленные установки для производства нетканых материалов методом электроформования волокна из растворов компаний Donaldson (США), FinetexTechnology (Южная Корея), NanoFiberGroup (Турция), Elmarko (Чехия); ОАО «ЭХМЗ» (Россия), ОАО «Заря» (Россия) [1].

Несмотря на сложность понимания и исследования физических процессов электроформования (ЭФ), этот метод отличается аппаратурной простотой, высокой энергетической эффектив-

ностью производства нановолокон, широкой универсальностью к формуемым материалам и гибкостью в управлении параметрами процесса, масштабируемостью процесса от лабораторной установки до элементов промышленного конвейера. Все это делает процесс ЭФ привлекательным для промышленного производства нановолокон. Большой интерес для многих отраслей медицины представляет разработка раневых покрытий с нановолокнами хитозана, полученных методом электроформования [1].

Хитозан – широко используемый природный полимер, который бывает животного либо грибного происхождения. Представляет собой деацетилированное производное хитина. В отличие от практически нерастворимого хитина, хитозан растворим в растворах как минеральных, так и органических кислот. Снижение молекулярной массы позволяет хитозану растворяться при нейтральных значениях pH [2]. Субстанция на основе хитозана представляет собой порошок от белого цвета до бело-желтоватого оттенка, может быть в виде беловатых, полупрозрачных гранул.

Хитозан проявляет гемостатические, бактериостатические, фунгистатические свойства. Обнаружены иммуномодулирующий и противоопухолевый эффекты, доказаны отсутствие иммунореактивности, полный вывод из организма и биостимуляция регенерационных процессов [3].

Лекарственные препараты на основе хитозана находят все более широкое применение для лечения ожогов, трофических язв и ран различной этиологии. Мембраны и пленки из хитозана применяются для лечения ожогов и открытых эксудативных ран. Результаты использования таких пленок показали существенное угнетение роста микрофлоры (стафилококка, протей, синегнойной палочки) и ускоренное заживление ожоговых ран [4]. Универсальный механизм селективного связывания хитозана с рецепторами сахаров на клеточной мембране обеспечивает бактериостатический эффект для развития инфекционного процесса в отношении основных значимых микроорганизмов [5].

Специфическая группа ферментов в организме способствует его разложению и быстрому выводу из организма [3]. При ферментативном гидролизе хитозана конечным продуктом является 2-аминоглюкан – естественный компонент полисахаридов организма, входящий в состав молекул гиалуроновой кислоты и гепарина [6], которые хорошо проникают в такие биологические среды, как кровь, лимфа, тканевую и суставную жидкость и при этом абсолютно не токсичны [7].

Химия и технология нановолокон из хитозана играет особую роль в развитии «лечебных

нанотехнологий» [8–9]. Хитозан обладает высокими сорбционными свойствами – способен к адсорбции небольших полярных молекул, пептидных и белковых лекарственных веществ. Хитозан устойчив к воздействию радиации [10], совместим с различными веществами – антисептиками, антибиотиками, сульфаниламидами, местными анестетиками и др. [11].

Анализ экспериментальных данных изучения влияния нескольких форм хитозана (раствор, гель, пленка) на процесс заживления кожной раны у крыс и кроликов показал, что применение геля обеспечивает достоверное ускорение процесса репарации кожи и слизистых оболочек [12].

Хитозан используется для производства рассасывающихся шовных материалов. В отличие от многих других рассасывающихся шовных материалов, шовные материалы на основе хитозана не вызывают аллергических реакций, а также не теряют своей прочности [13].

Таким образом, биополимер хитозан обладает уникальными свойствами и биологической активностью, что позволяет широко применять его в медицине.

Одной из актуальных проблем современной медицины является лечение пациентов с травмами, ожогами, кожными дефектами различного генеза (в том числе трофическими язвами, пролежнями, инфицированными послеоперационными ранами и др.), что обуславливает необходимость создания высокоэффективных ранозаживляющих препаратов, обладающих антимикробной активностью [14].

Существует широкий набор лекарственных средств, в состав которых входят антисептики, обезболивающие и антибактериальные препараты, низкомолекулярные белки и др. К ним относятся мази, гели, пластыри, присыпки и, что наиболее актуально, раневые покрытия. Учитывая высокую антибиотикорезистентность микроорганизмов к применяемым в настоящее время антибактериальным и антисептическим средствам, имеется высокая потребность в эффективных перевязочных средствах, не содержащих антибактериальных средств, но обладающих антимикробными и регенеративными свойствами [15].

В настоящее время большое внимание уделяется развитию нанобиотехнологий в медицине. Перспективно в качестве антимикробного и ранозаживляющего вещества использование нановолокон природного полимера хитозана, обладающего антимикробными и ранозаживляющими свойствами [16].

Антибактериальные свойства нановолокон обычно усиливают путем включения антибактериальных материалов в полимер. На сегодняшний день известно три способа включения

активных агентов в нановолокна: смешивание активного агента с формовочным раствором полимера перед электроформованием, изготовление структуры сердцевина-оболочка посредством коаксиального электроформования и прикрепления к поверхности нановолокна активного агента.

Одним из таких средств является нитрат церия (III). Церий (^{58}Ce) является вторым самым легким лантанидом или редкоземельным элементом. Несмотря на это, церий более распространен, чем свинец. Нитрат церия (III) используется для лечения ожогов с середины 70-х годов. Известно, что церий обладает бактериостатическим эффектом против широкого спектра бактерий (*Escherichia*, *Salmonella*, *S. aureus* и др. [17]).

Основная часть. Цель исследования – получение нановолоконного покрытия из хитозана с улучшенными антибактериальными свойствами путем модификации формовочного раствора солями металлов.

В качестве модификатора использовали нитрат серебра и нитрат церия (III).

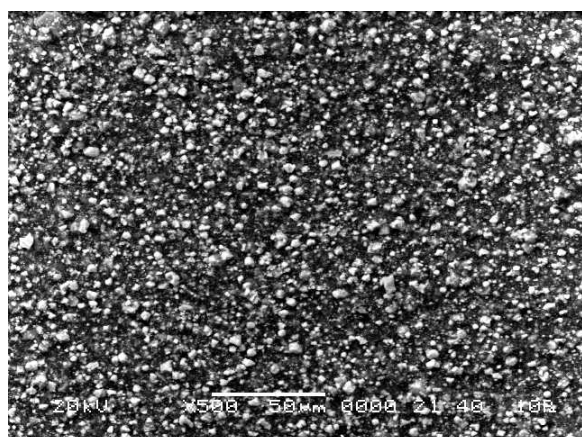
Для приготовления формовочного раствора использовался хитозан производства KitoZyme

с молекулярной массой 30–50 кДа. Концентрация хитозана в формовочном растворе составляла 7 мас. %, в качестве растворителя использовали 70%-ю уксусную кислоту. В качестве технологической добавки был применен полиэтиленоксид с молекулярной массой 400 кДа в количестве 0,3 мас. %. Концентрация солей в формовочном растворе составляла 2 мас. %. Формование проводили в день приготовления раствора. В качестве подкладочного материала использовали нетканый материал Спанлейс. Формование осуществляли на установке NS LAB 500S.

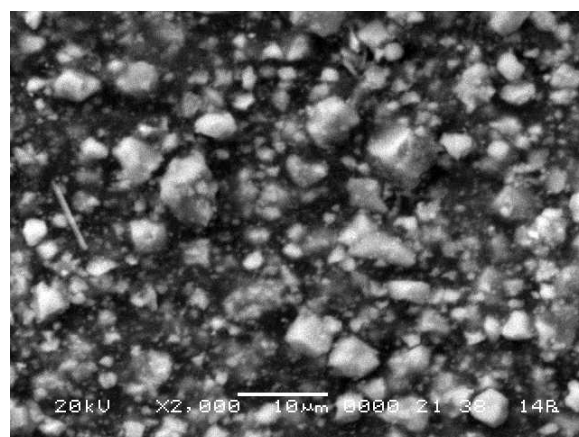
Формование проводили при следующих параметрах [19]: напряжение – 70 кВ, скорость вращения волокнообразующего электрода – 10 об/мин, межэлектродное расстояние – 150 мм.

Полученный материал исследовали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610 LV.

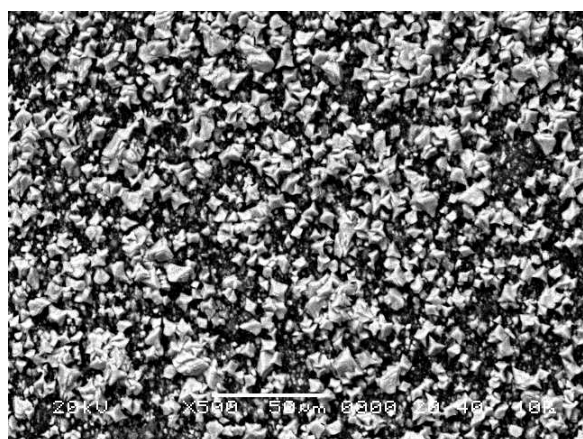
На рис. 1 приведены снимки поверхности нановолоконного покрытия из хитозана, формовочный раствор которого был модифицирован 2 мас. % нитрата серебра (*а, б*) и нитратом церия III (*в, г*).



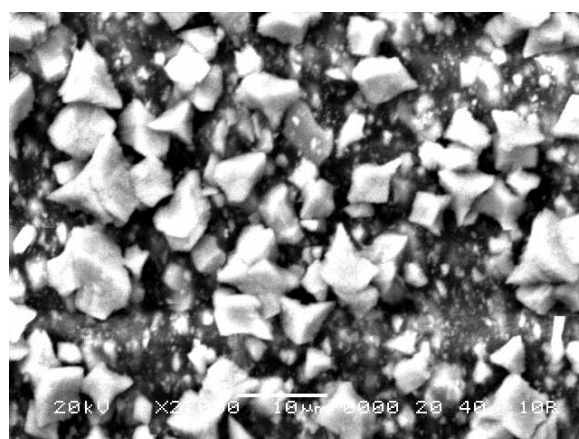
а



б



в



г

Рис. 1. Снимки поверхности нановолоконного покрытия из хитозана:

а, б – образцы, модифицированные нитратом серебра; *в, г* – образцы, модифицированные нитратом церия

На снимках видны многочисленные включения размером до 10 мкм, которые по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии имеют высокое содержание серебра или церия в зависимости от образца. Данные частицы скорее всего образовались на стадии высыхания нановолокна вследствие роста кристаллов солей металлов. Образование столь больших частиц возможно произошло из-за высокой скорости формования и высокого массового содержания соли по отношению к хитозану (1 : 7 или 12,5 мас. %). Предположительно, что из данных частиц возможно высвобождение ионов металлов, которые обладают антибактериальными свойствами. Для доказательства антибактериальных свойств полученного комплекса были проведены исследования методом диффузии вещества в плотной питательной среде и количественным суспензионным методом.

В ходе оценки антимикробной активности методом диффузии в плотной питательной среде взвеси суточных агаровых культур тест-микробов (*S. aureus*, *P. aeruginosa*, *C. albicans*) в физиологическом растворе стандартизировали до 10^7 КОЕ/мл и засеивали газоном на плотную питательную среду.

В стерильных условиях образцы покрытия нарезали сегментами $1,0 \times 1,0$ см. На поверхность плотной питательной среды с посевом тест-культур накладывали фрагменты образца (по 3 шт. каждой). Оценке подвергались следующие образцы: хитозан (ХЗ) + Се (образец 1), ХЗ + Ag (образец 2), ХЗ (образец 3). Контролем служил нетканый синтетический аналог (Спанбел). Посевы выдерживались в термостате в те-

чение 24 ч. Учет производили, измеряя диаметр зон задержки роста вокруг образцов.

В ходе оценки антимикробной активности композитного материала количественным суспензионным методом, образцы погружались в 0,9 мл стерильной дистиллированной воды, выдерживались 24 ч при комнатной температуре. Взвеси суточных культур тест-микробов в физиологическом растворе с 20%-й лошадиной сывороткой стандартизировали до 10^9 КОЕ/мл по стандарту мутности, суспензию вносили в воду с раневым покрытием (температура раствора 20°C) в соотношении 1 : 10. По истечении экспозиции 24 ч, производились высевы по 0,1 мл микробной взвеси на сектора чашек Петри с питательными средами. Посевы инкубировали в термостате в течение 48 ч, после чего подсчитывали число колоний и устанавливали количество выживших бактерий (КОЕ/мл) в опыте и контроле. Определяли десятичные логарифмы и факторы редукции (RF) числа бактерий в опыте по сравнению с контролем. На рис. 2 представлены фотографии образцов после инкубации в течение 48 ч.

Оценке подвергались следующие образцы покрытий размером 10×10 мм: образец 1 – ХЗ + Се, образец 2 – ХЗ + Ag, образец 3 – ХЗ + Ag + Се, образец 4 – ХЗ. В качестве тест-культур использовали следующие микроорганизмы: *P. aeruginosa* ATCC 15422, *E. coli* ATCC 11229, *S. aureus* ATCC 6538, *S. haemolyticus* 17748, *C. albicans* ATCC 10231, *C. krusei* 2493 – типовые штаммы, *P. aeruginosa* 12561, *P. aeruginosa* 11478, *S. aureus* 3223, *C. albicans* 5013 – госпитальные штаммы.

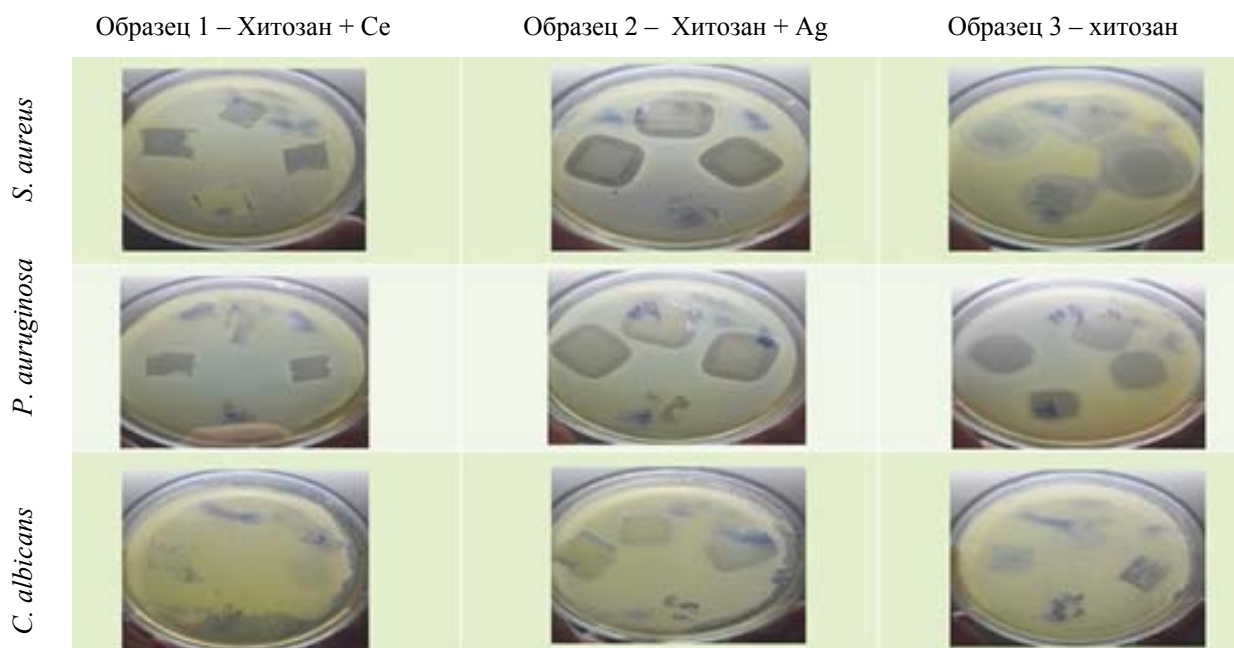


Рис. 2. Оценка антимикробных свойств образцов методом диффузии в плотной питательной среде

Таблица 1

Оценка антимикробной активности образцов методом диффузии вещества в плотной питательной среде (образец 1)

Вид тест-микроба	Номер накладки	Диаметр зон задержки роста, мм	
		Тест-культура	Контроль
<i>S. aureus</i> ATCC 6538	1	12,0	Рост
	2	10,0	Рост
	3	11,0	Рост
<i>P. aeruginosa</i> ATCC 15442	1	Под образцом роста нет	Рост
	2	Под образцом роста нет	Рост
	3	Под образцом роста нет	Рост
<i>C. albicans</i> ATCC 10231	1	Рост	Рост
	2	Рост	Рост
	3	Рост	Рост

Таблица 2

Оценка антимикробной активности повязок методом диффузии вещества в плотной питательной среде (образец 2)

Вид тест-микроба	Номер накладки	Диаметр зон задержки роста, мм	
		Тест-культура	Контроль
<i>S. aureus</i> ATCC 6538	1	20,0	Рост
	2	22,0	Рост
	3	20,0	Рост
<i>P. aeruginosa</i> ATCC 15442	1	25,0	Рост
	2	23,0	Рост
	3	24,0	Рост
<i>C. albicans</i> ATCC 10231	1	20,0	Рост
	2	23,0	Рост
	3	21,0	Рост

Таблица 3

Оценка антимикробной активности образцов методом диффузии вещества в плотной питательной среде (образец 3)

Вид тест-микроба	Номер накладки	Диаметр зон задержки роста, мм	
		Тест-культура	Контроль
<i>S. aureus</i> ATCC 6538	1	Единичные колонии	Рост
	2	Единичные колонии	Рост
	3	Единичные колонии	Рост
<i>P. aeruginosa</i> ATCC 15442	1	Под образцом роста нет	Рост
	2	Под образцом роста нет	Рост
	3	Под образцом роста нет	Рост
<i>C. albicans</i> ATCC 10231	1	Рост	Рост
	2	Рост	Рост
	3	Рост	Рост

В табл. 1–3 представлены результаты оценки антимикробной активности образцов методом диффузии вещества в плотной питательной среде. Установлено, что комплекс хитозана с церием высокоэффективен в отношении *S. aureus* и умеренно эффективен в отношении *P. aeruginosa*, однако его фунгицидные свойства не выражены. Комплекс с серебром

был высокоэффективен в отношении всех задействованных микроорганизмов. Собственные антибактериальные свойства хитозана проявлялись в отношении *P. aeruginosa* и *S. aureus*, однако в отношении последнего микроорганизма эффект оказался нестойким. Фунгицидная активность хитозана оказалась не выражена.

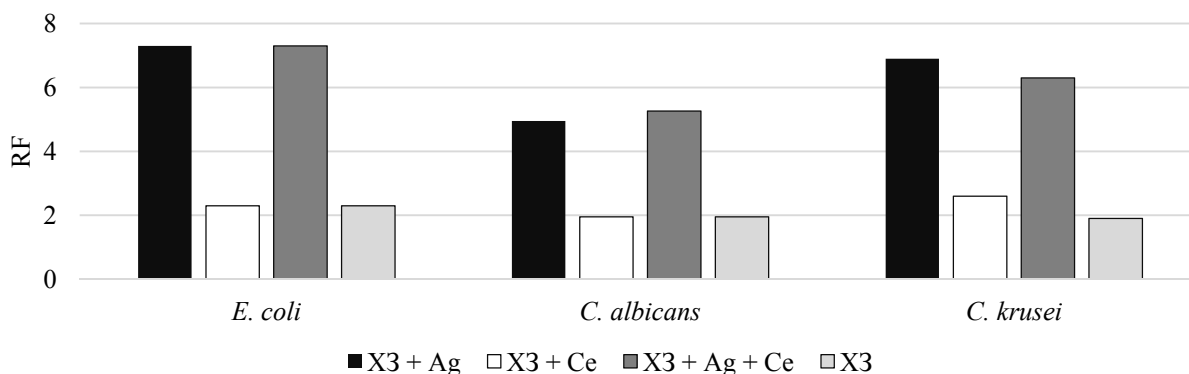


Рис. 3. Оценка антимикробной активности образцов в количественном суспензионном методе

На рис. 3 представлена оценка антимикробной активности образцов в количественном суспензионном методе. Показано, что комплекс хитозана с серебром проявил крайне высокую антимикробную активность по отношению ко всем исследованным культурам, фактор редукции достигал 7 и выше, что указывает на снижение микробного числа более чем на 7 порядков.

Однако в отношении внутрибольничного штамма *C. albicans* фактор редукции достиг лишь 5,0, что тем не менее является также высоким показателем. Комплекс хитозана с церием оказался значительно менее эффективным, фактор редукции находился в пределах 1–2, достигнув 2,6 лишь в отношении *C. krusei*. Активность комплекса хитозана с церием и серебром не имела видимых отличий от таковой у комплекса хитозана с серебром, за исключением более высокой активности в отношении

культур *C. albicans*, при том, что активность комплексов с церием и серебром по отдельности была ниже.

Заключение. Получены методом электроформования раневые покрытия на основе нановолокон хитозана, модифицированные нитратами церия (III) и серебра. В ходе оценки антимикробной активности образцов выяснили, что комплекс хитозана с церием высокоэффективен в отношении *S. aureus* и умеренно эффективен в отношении *P. aeruginosa*, однако его фунгицидные свойства не выражены. Комплекс с серебром был высокоэффективен в отношении всех задействованных микроорганизмов. Собственные антибактериальные свойства хитозана проявлялись в отношении *P. aeruginosa* и *S. aureus*, однако в отношении последнего микроорганизма эффект оказался нестойким. Фунгицидная активность хитозана оказалась не выражена.

Литература

1. Электроформование нановолокон из растворов хитозана (обзор) / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т. 1, № 2. С. 36–56.
2. Вихорева Г. А., Роговина С. З., Пчелко О. М. Фазовое состояние и реологические свойства системы хитозан – уксусная кислота – вода // ВМС. 2001. Т. 43, № 6. С. 1079–1084.
3. Боброва Л. В., Большаков И. Н., Михальков Р. В. Энтеросорбция хитозаном у детей при воспалительных заболеваниях нервной системы (энцефаломиелитах, полирадикулоневритах) // Сибирское медицинское обозрение. 2001. № 1. С. 21–25.
4. Хунафин С. Н., Байков Д. А., Муниров Р. Р. Опыт применения плечатых раневых покрытий на основе ПВС и хитозина в лечении пострадавших с ожоговой травмой // Новые медицинские технологии в хирургической и терапевтической практике в Республике Башкортостан: материалы Респ. науч.-практ. конф., Уфа, 16–17 нояб. 2000 г. Уфа, 2000. С. 51.
5. Chen C. S., Liao W. Y., Tsai G. J. Antibacterial effects of N-sulfonated and N-sulfobenzoyl chitosan and application to Oyster preservation // J. Food Protection. 1998. Vol. 61, no. 9. P. 1124–1128.
6. Некоторые аспекты химической и ферментативной модификации хитозана / В. П. Варламов [и др.] // Научные основы производства ветеринарных биологических препаратов: тезисы докл. Всерос. науч.-практ. конф, Москва, 8–9 июня 2000 г. М., 2000. С. 377.
7. Riccardo A. A. Chitin and chitosans for the repair of wounded skin, nerve, cartilage and bone // Carbohydrate Polymers. 2009. Vol. 76. P. 167–182.
8. Получение низкомолекулярного хитозана и изучение его антимикробных свойств / Е. В. Крыжановская [и др.] // Достиж. науки и техн. АПК. 2008. № 11. С. 45–46.
9. Agawal S., Wendorff H., Greiner A. Use of electrospinning technique for biomedical // Polymer. 2008. Vol. 49. P. 5603–5621.

10. Kumar G., Smith P. J., Payne G. F. Enzymatic grafting of a natural product onto chitosan to confer water solubility under basic conditions // *Biotechnol. Bioeng.* 1999. No. 2. P. 154–165.
11. Оценка антибактериального действия низкомолекулярного хитозана дисковым методом / Т. М. Сафронова [и др.] // Материалы 4-го съезда общества биотехнологов России им. Ю. А. Овчинникова, Пушкино, 6–7 дек., 2006 г. М., 2006. С. 228.
12. Свойства пленок, полученных из смесей целлюлозы и хитозана / С. З. Роговина [и др.] // *ВМС.* 1999. Сер. Б. Т. 41, № 11. С. 1839–1842.
13. Исследование природного полимера на основе хитозана на стойкость к биодеструкции / В. М. Елинсон. [и др.] // Высокие технологии в промышленности России (Материалы и устройства функциональной электроники и микрофоники): материалы 18-й Междунар. науч.-техн. конф. Москва, 6–8 сент., 2012 г. М., 2012. С. 10.
14. Покрытие раневое антимикробное с нановолокнами хитозана: пат. № 11064 Респ. Беларусь, МПК: А 61L 15/16, А 61K 31/722, А 61P 17/02 / В. Д. Меламед, А. А. Рыбаков, Н. Р. Прокопчук, В. Н. Данишевский, Д. В. Прищепенко, Р. Р. Жмайлик, В. А. Снежицкий, заявитель ОАО «Завод горного воска», УО «Гродненский государственный медицинский университет». № и 20150390; заявл. 16.11.2016; опубл. 30.06.2016 // *Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці.* 2016. № 3. С. 118.
15. Покрытие раневое ранозаживляющее с нановолокнами хитозана: пат. № 11065 Респ. Беларусь, МПК: А 61L 15/16, А 61K 31/722, А 61P 17/02 / В. Д. Меламед, А. А. Рыбаков, Н. Р. Прокопчук, В. Н. Данишевский, Г. В. Астремская, В. А. Снежицкий, заявитель ОАО «Завод горного воска», УО «Гродненский государственный медицинский университет». № и 20150401; заявл. 23.11.2016; опубл. 30.06.2016 // *Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці.* 2016. № 3. С. 118.
16. Прищепенко Д. В., Прокопчук Н. Р., Шашок Ж. С. Влияние технологических параметров электроформования на морфологию и плотность нанесения нановолокон хитозана // *Труды БГТУ.* 2016. № 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. С. 114–120.
17. Garner J. P., Neppell P. S. J. Cerium nitrate in the management of burns // *Burns.* 2005. Vol. 31. P. 539–547.

References

1. Prokopchuk N. R., Prishchepenko D. V., Shashok Zh. S. Chitosan nanofibers electrospinning from solutions (Review). *Polimernyye materialy i tekhnologii* [Polymer materials and technologies], 2015, vol. 1, no. 2, pp. 36–56. (In Russian).
2. Vikhoreva G. A., Rogovina S. Z., Pchelko O. M. Phase state and rheological properties of chitosan – acetic acid – water system. *VMS* [Macromolecular compounds], 2001, vol. 43, no. 6, pp. 1079–1084 (In Russian).
3. Bobrova L. V., Bol'shakov I. N., Mikhal'kov R. V. Enterosorption by chitosan in children with inflammatory diseases of the nervous system (encephalomyelitis, polyradiculoneuritis). *Sibirskoye meditsinskoye obozreniye* [Subirian medical review], 2001, no. 1, pp. 21–25 (In Russian).
4. Khunafin S. N., Baykov D. A., Munirov R. R. [Experience of using filmy wound coverings based on PVA and chitozina in the treatment of patients with burn injury]. *Materialy resp. nauch.-prakt. konf. "Novyye meditsinskiye tekhnologii v khirurgicheskoy i terapevticheskoy praktike v Respublike Bashkortostan"* [Materials of the republic scientific and Practical Conference ("New medical technologies in surgical and therapeutic practice in the Republic of Bashkortostan")]. Ufa, 2000, p. 51 (In Russian).
5. Chen C. S., Liao W. Y., Tsai G. J. Antibacterial effects of N-sulfonated and N-sulfobenzoyl chitosan and application to Oyster preservation. *J. Food Protection*, 1998, vol. 61, no. 9, pp. 1124–1128.
6. Varlamov V. P., Ilina A. V., Nemtcev S. V. [Some aspects of chemical and enzymatic modification of chitosan]. *Tezisy докладов Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii "Nauchnye osnovy proizvodstva veterinarnykh biologicheskikh preparatov"* [Abstracts of the All-Russian scientific-practical conference "Scientific basis for the production of veterinary biologicals"], Moscow, 2000, p. 377 (In Russian).
7. Riccardo A. A. Chitin and chitosans for the repair of wounded skin, nerve, cartilage and bone. *Carbohydrate Polymers*, 2009, vol. 76, pp. 167–182.
8. Kryzhanovskaya E. V. Preparation of the low molecular weight chitosan and the study of its antimicrobial properties. *Dostizheniya nauki i tekhniki. APK.* [Advances in science and technology AIC], 2008, no. 11, pp. 45–46 (In Russian).
9. Agawal S., Wendorff H., Greiner A. Use of elektrospinning technigue for biomedical applictaions. *Polymer*, 2008, vol. 49, pp. 5603–5621.
10. Kumar G., Smith P. J., Payne G. F. Enzymatic grafting of a natural product onto chitosan to confer water solubility under basic conditions. *Biotechnol. Bioeng.* 1999, no. 2, pp. 154–165.

11. Safronova T. M [Evaluation of the antibacterial action of intermolecular chitosan disk method]. *Materialy 4-go s'yezda obshchestva biotekhnologov Rossii im. Yu. A. Ovchinnikova* [Materials of 4th Congress Russian Biotechnology Society Yu. A. Ovchinnikov]. Pushchino, 2006. P. 228 (In Russian).
12. Rogovina S. Z., Vikhoreva G. A., Akopova T. A., Erina N. A. Properties of films derived from mixtures of chitosan and cellulose. *VMS* [Macromolecular compounds], 1999, vol. 41, no. 11, pp. 1839–1842 (In Russian).
13. Elinson V. M., Nesterov S. B., Nezhmetdinova R. A. [Investigation of the natural polymer chitosan-based resistance to biodegradation]. *Materialy 18-y Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. "Vysokiye tekhnologii v promyshlennosti Rossii" (Materialy i ustroystva funktsional'noy elektroniki i mikrofoniki)* [Materials of the International scientific conference "High technologies in Russian industry" (Materials and devices of functional electronics and microphotonics)]. Moscow, 2012, p. 10 (In Russian).
14. Melamed V. D., Rybakov A. A., Prokopchuk N. R., Danishevskiy V. N., Prishchepenko D. V., Zhmaylik R. R., Snezhitskiy V. A. *Pokrytiye ranevoye antimikrobnoye s nanovoloknami khitozana* [Antimicrobial wound dressing with chitosan nanofibers]. Patent BY, no. 11064, 2016.
15. Melamed V. D., Rybakov A. A., Prokopchuk N. R., Danishevskii V. N., Astremskaya G. V., Snezhitskiy V. A. *Pokrytiye ranevoye ranozazhivlyaiyushcheye s nanovoloknami khitozana* [Vulnerable wound dressing with chitosan nanofibers]. Patent BY, no. 11065, 2016.
16. Prishchepenko D. V., Prokopchuk N. R., Shashok Zh. S. Technological parameters influence on chitosan nanofibers coating morphology and surface. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 4: Chemistry, Technology of Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 114–120 (In Russian).
17. Garner J. P., Heppell P. S. J. Cerium nitrate in the management of burns // *Burns*, 2005, vol. 31, pp. 539–547.

Информация об авторах

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com

Кондратенко Геннадий Георгиевич – доктор медицинских наук, профессор, Член Правления Белорусской ассоциации хирургов, профессор 1-й кафедры хирургических болезней. Белорусский государственный медицинский университет (220116, г. Минск, пр-т Дзержинского, 83, Республика Беларусь). E-mail: 1.1.statut@gmail.com

Прищепенко Дмитрий Викторович – ассистент кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: bdv91@list.ru

Машель Валерий Валентинович – врач-хирург 1-го хирургического отделения. 10-я городская клиническая больница г. Минска (220096, г. Минск, ул. Уборевича, 73, Республика Беларусь). E-mail: 1.1.statut@gmail.com

Information about the authors

Prokopchuk Nikolay Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com

Kondratenko Gennady Georgievich – DSc (Medicine), Professor, Member of the Board of the Belarusian Association of Surgeons, Professor of the 1st Department of Surgical Diseases. Belarusian State Medical University (83, Dzerzhinskogo Ave., 220116, Minsk, Republic of Belarus). Email: 1.1.statut@gmail.com

Prishchepenko Dmitriy Viktorovich – assistant lecturer, the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bdv91@list.ru

Mashel Valery Valentinovich – surgeon, 1st Surgical Department. 10th Minsk City Clinical Hospital (73, Ubovovicha str., 220096, Minsk, Republic of Belarus). Email: 1.1.statut@gmail.com

Поступила 11.04.2019

УДК 620.197:544.72 (075.8)

И. В. Плескунов¹, Н. Р. Прокопчук¹, А. Г. Сырков², В. Р. Кабилов²¹Белорусский государственный технологический университет²Санкт-Петербургский горный университет**ВОДООТТАЛКИВАЮЩИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКА МЕДИ,
МОДИФИЦИРОВАННОГО АММОНИЕВЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ,
ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ
С НАСЫЩЕННЫМИ ПАРАМИ ВОДЫ**

Анализ изотерм адсорбции воды поверхностью-модифицированными образцами на основе порошка меди ПМС-1 показал, что изотермы соответствуют системам со слабым взаимодействием адсорбат-адсорбент и характерны для непористых твердых тел. При длительном взаимодействии образцов с парами воды ($P_{H_2O}/P_s = 0,98 \pm 0,02$, $T = 298$ К) в первые 100 ч наибольшую сорбцию воды демонстрирует образец вида Cu/ГКЖ с нанесенным из паров гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (ГКЖ) слоем органогидридсилоксана. В этих условиях наиболее гидрофобными являются образцы вида Cu/A/ГКЖ (с подслоем аммониевого соединения алкамона (А) с C_{17} – углеводородным радикалом у атома азота) и Cu/T/A (с последовательно нанесенными на металл слоями триамона (Т) с C_1 - C_2 – радикалами у атома азота, а затем алкамона). Наибольшим водоотталкивающим эффектом обладают, как правило, материалы со структурно подобными веществами-модификаторами, нанесенными на металл. Показано, что сложно-немонотонная временная зависимость величины сорбции паров воды (a , г/г) модифицированными порошками на основе меди в интервале от 24 до 216 ч со средней относительной погрешностью 5–7% аппроксимируется уравнением на основе линейной функции и функции Гаусса.

Ключевые слова: хемосорбция четвертичных соединений аммония, медь, гидрофобность, сорбция паров воды, кинетика процесса, защита материалов.

I. V. Pleskunov¹, N. R. Prokopchuk¹, A. G. Syrkov², V. R. Kabirov²¹Belarusian State Technological University²Saint Petersburg Mining University**WATER-REPELLENT PROPERTIES OF COPPER POWDER MODIFIED
BY AMMONIUM COMPOUNDS DURING LONG-TERM TREATMENT
WITH SATURATED WATER VAPOR**

Analysis of the adsorption isotherms of water by copper powder PMS-1 based surface-modified samples shows that the isotherms correspond to the systems with a weak adsorbate-adsorbent interaction and are typical for non-porous solids. During long-term interaction of samples with water vapor ($P_{H_2O}/P_s = 0,98 \pm 0,02$, $T = 298$ K), in the first 100 hours the sample Cu/HSL with adsorbed layer of organohydride siloxane applied from the vapor of hydrophobic silicon-organic liquid (HSL) demonstrates the highest adsorption of water. Under these conditions, the most hydrophobic samples are Cu/A/HSL (with monolayer of ammonium compound – alkamone (A) with C_{17} – hydrocarbon radical at the nitrogen atom) and Cu/T/A (with consistently applied layers of triamone (T) with C_1 - C_2 – radicals at the nitrogen atom and alkamone). As a rule, materials treated with structurally similar modifiers have the greatest water-repellent properties. It is shown that a complex non-monotonous time dependences of the water vapor sorption (a , g/g) by modified copper-based powders in the interval from 24 to 216 hours is approximated by the equations based on a linear and Gauss function with an average relative error of 5–7%.

Key words: chemisorption of quaternary ammonium compounds, copper, hydrophobicity, water sorption, kinetics of process, materials protection.

Введение. Создание новых материалов с повышенной устойчивостью в агрессивных средах является важным направлением современной науки о материалах. Дисперсные металлы используются в различных химических процессах (легирования, катализа и др.), в качестве наполнителей к органополимерным композициям, в электронике и других облас-

тях [1, 2]. К этим металлам предъявляются особые требования как по строению и составу поверхности, так и по их устойчивости при взаимодействии с воздушной атмосферой при различной влажности, с агрессивными компонентами окружающей среды [1–3]. Таким образом, изучение свойств дисперсных металлов при различных внешних воздействиях, особенно,

экстремальных, проблем стабилизации сорбционных и иных свойств в воздушной среде с повышенной влажностью является не только важной задачей фундаментальной науки, но и представляет вполне конкретный прикладной интерес.

В данной работе изучено изменение сорбционных свойств стабилизированной дисперсной меди, содержащей на поверхности аммониевые соединения, при длительном взаимодействии (до 200 ч) с насыщенными парами воды.

Препараты на основе четвертичных соединений аммония (ЧСА) наносили на металл путем насаивания разноразмерных молекул ЧСА и кремнийорганических соединений, что является перспективным методом регулирования гидрофильно-липофильных и антифрикционных свойств поверхности [2, 4, 5]. В определенных режимах модифицирования исходных порошков металлов (Al, Cu, Ni и др.) получают дисперсные материалы с достаточно гидрофобной поверхностью, обладающей органическими свойствами. Подобные материалы весьма успешно применяются в составе олигомерных композиций различного назначения (смазки, лакокрасочные покрытия), усиливая функциональные свойства последних [4, 6].

Ранее было показано, что при описании сложно-немонотонной временной зависимости величины сорбции паров воды (a) или параметра $1/a$, отражающего степень гидрофобизации

поверхности, для модифицированных образцов дисперсного алюминия уравнением на основе функции Гаусса, точность аппроксимации опытных данных значительно возрастает [6].

Основная часть. В качестве исходного дисперсного металла использовали порошок медный стабилизированный марки ПМС-1 (ГОСТ 4960-2009) с преимущественным размером частиц около 84 мкм и содержанием влаги менее 0,05%. Измерение размера частиц, их распределения по размерам и расчет удельной поверхности образцов проводили на основе данных метода лазерной дифракции (прибор Malvern Mastersizer 3000). Выбор упомянутого материала обусловлен как широкой востребованностью, так и тем фактом, что на поверхности медного порошка присутствует гидрофобизирующая пленка стабилизатора на основе олеата натрия, наносимого в заводских условиях. Особый интерес представляет возможность синергетического усиления водоотталкивающих свойств при адсорбции молекул ЧСА на поверхности.

Модифицирование поверхности медных порошков проводили в газовой среде парами алкамона (ГОСТ 10106-75) и (или) триамона (ТУ 6-14-1059-83) на основе ЧСА, а также парами гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (ГКЖ) – ГКЖ-94 на основе этилгидридсилоксана при комнатной температуре по методике, описанной в работах [2, 4–6].

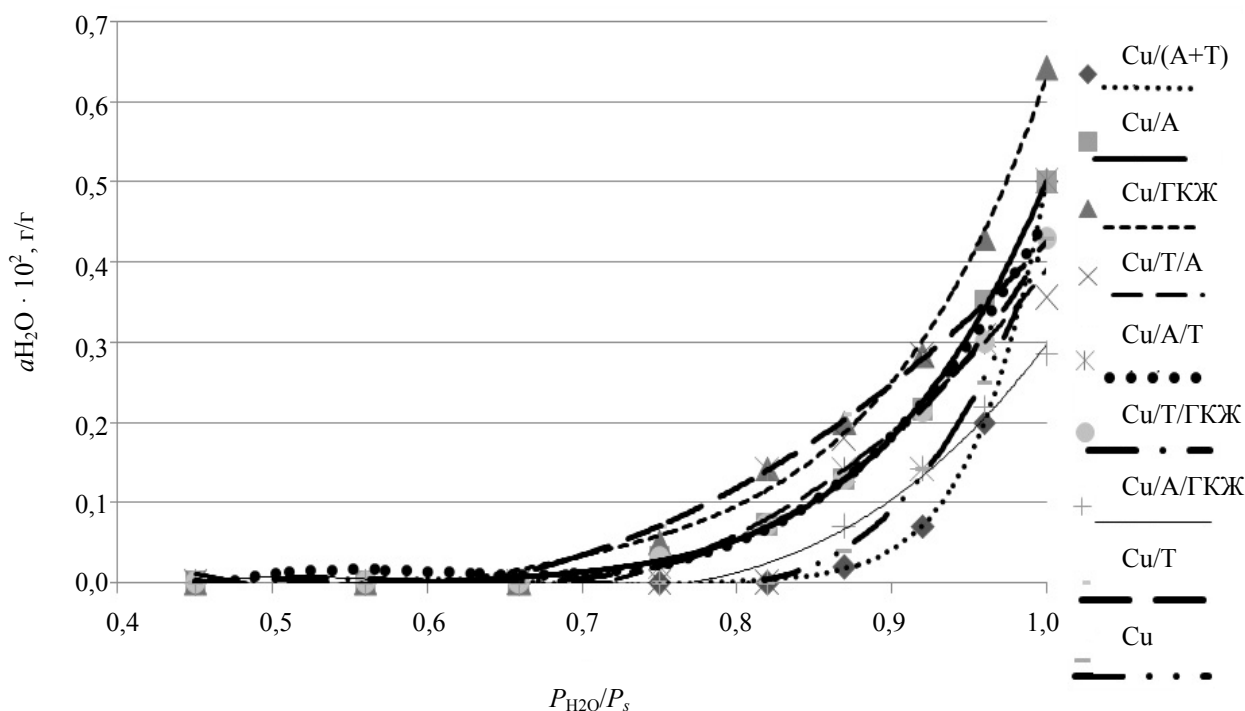


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров воды (a_{H_2O}) для поверхностно-модифицированных образцов меди

Состав триамона (Т) в парах отвечает химической формуле $[(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N}^+\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{SO}_3^-]$ с низкомолекулярными радикалами у атома азота. В состав катиона использованного алкамона (А) входит значительный C_{17} -углеводородный радикал [5]. В зависимости от последовательности и режима хемосорбции ЧСА и препарата ГКЖ на поверхности исходного медного порошка (Cu), были получены следующие образцы: Cu/(A+T), Cu/A, Cu/ГКЖ, Cu/T/A, Cu/A/T, Cu/T/ГКЖ, Cu/A/ГКЖ и Cu/T. Образец Cu/(A+T) получали в смеси паров А и Т (1 : 1), Cu/T/A – путем последовательного нанесения Т и А. Структурные измерения, выполненные методом лазерной дифракции, показали, что модифицирование порошка ПМС-1 в парах А, Т, ГКЖ не приводит к заметному изменению размера частиц и поверхности образца; удельная поверхность находится на уровне $(1,6 \pm 0,2) \text{ м}^2/\text{г}$.

Определение величины адсорбции паров воды $a_{\text{H}_2\text{O}}$ и измерение изотерм адсорбции для исследуемых образцов проводили гравиметрически, эксикаторным методом, варьируя давление паров воды ($P_{\text{H}_2\text{O}}/P_s = 0,45-1,00$, где P_s – давление насыщения), при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$. Взвешивание образцов осуществляли на аналитических весах Shimadzu AUX220 (погрешность 10^{-4} г). Относительное давление $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_s$ в эксикаторе регулировали путем введения в дистиллированную воду заранее рассчитанного количества серной кислоты по методике, описанной в ГОСТ 29244-91, и по справочным данным работы [7]. Факт адсорбции паров воды образцами дополнительно контро-

лировали по появлению в РФЭ-спектрах и усилению интенсивности пика O1s с энергией связи 532,5 эВ, характерной для воды, адсорбированной на металле [6, 8].

Результаты и обсуждения. Как видно из рис. 1, практически для всех изотерм образцов на основе меди характерен резкий подъем значения $a_{\text{H}_2\text{O}}$ при относительном давлении $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_s > 0,8$. Наиболее крутой подъем наблюдается для меди, обработанной органогидрид-силоксаном в парах ГКЖ (образец Cu/ГКЖ). Все образцы достаточно гидрофобны, поскольку измеримая адсорбция характерна для относительного давления не менее 0,7. Наиболее гидрофобные образцы вида Cu/A/ГКЖ, Cu/T/A, Cu/(A+T) заметно сорбируют влагу при $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_s$ большем, чем 0,82 (рис. 1). Полученные изотермы адсорбции паров воды для большинства образцов соответствуют виду изотерм III типа согласно классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера [9]. Такого рода изотермы характерны для систем со слабым взаимодействием адсорбат-адсорбент и, как правило, для непористых твердых тел.

Интересно, что промышленный гидрофобизатор ГКЖ [10], просто нанесенный на медь ПМС-1, без Т- или А-подслоя, как следует из рис. 1 и рис. 2, не дает максимального водоотталкивающего эффекта для образца Cu/ГКЖ, который уступает по гидрофобности образцам, в том числе с нанесенными нами аммониевыми соединениями, особенно при времени взаимодействия с насыщенными парами воды свыше 150 ч (рис. 2).

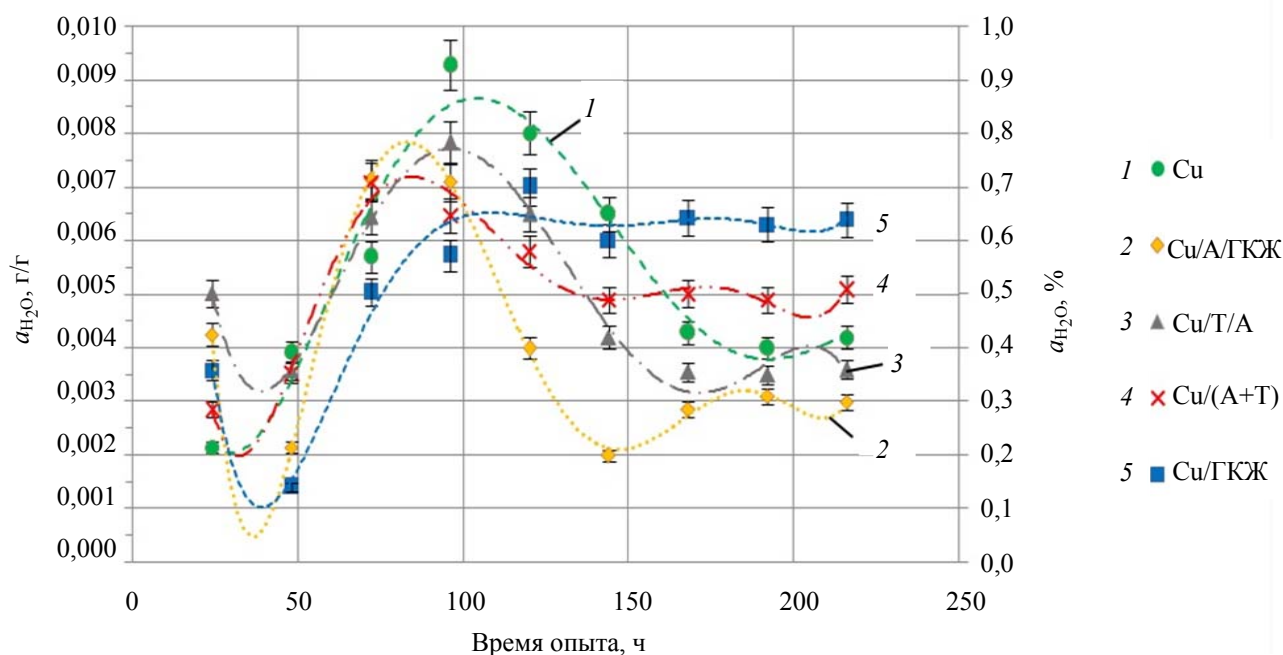


Рис. 2. Зависимость величины сорбции воды образцами на основе меди от времени взаимодействия с парами воды ($P_{\text{H}_2\text{O}}/P_s = 0,98 \pm 0,02$)

Таблица 1

Математическое описание временной зависимости величины сорбции воды образцами на основе меди

Образец	Уравнение на основе функции Гаусса	Средняя относительная погрешность, %
Cu (ПМС-1)	$a = 0,165 + 1,26 \cdot 10^{-3} \cdot t + 0,589 \cdot \exp\left(-\left(0,025 \cdot (t - 96,4)\right)^2\right)$	6,22
	$1/a = 550 - 1,40 \cdot t - 320 \cdot \exp\left(-\frac{0,256 \cdot (t - 95,1)^2}{1000}\right)$	5,62
Cu/(A+T)	$a = -0,418 + 4,03 \cdot 10^{-3} \cdot t + 0,383 \cdot \exp\left(-\left(0,011 \cdot (t - 71,9)\right)^2\right)$	9,69
	$1/a = 718 - 2,207 - 385 \cdot \exp\left(-\frac{(t - 71,6)^2}{10000}\right)$	7,09
Cu/T/A	$a = 0,431 - 4,04 \cdot 10^{-4} \cdot t + 0,383 \cdot \exp\left(-\left(0,031 \cdot (t - 95,4)\right)^2\right)$	7,33
	$1/a = 232 + 0,259 \cdot t - 131 \cdot \exp\left(-\frac{1,02 \cdot (t - 93,2)^2}{1000}\right)$	7,29
Cu/ГКЖ	$a = -0,143 - 1,033 \cdot 10^{-3} \cdot t + 0,186 \ln t - 0,389 \cdot \exp\left(-0,003(t - 48,1)^2\right)$	3,09
	$1/a = 454 + 0,56 \cdot t - 76,8 \ln t + 523 \cdot \exp\left(-0,004(t - 48)^2\right)$	4,64
Cu/A/ГКЖ	$a = 4,57 + 0,032 \cdot t - 6,12 \cdot 10^{-5} t^2 - 1,54 \ln t + 0,85 \cdot \exp\left(-0,001(t - 83,3)^2\right)$	5,78
	$1/a = -4,38 \cdot 10^3 - 36,2 \cdot t + 0,07 t^2 + 1,73 \cdot 10^3 \ln t - 674 \cdot \exp\left(-0,0008(t - 81,1)^2\right)$	9,78

Примечание. Переменная безразмерная величина t в правых частях уравнений представляет собой приведенное время, получаемое делением t в часах на 1 час.

Временные зависимости величины сорбции при длительном взаимодействии (24–216 ч) образцов с насыщенными парами воды показывают, что мы имеем дело с весьма сложным колебательным затухающим процессом, который отражает, вероятно, сорбцию-десорбцию по мере насыщения поверхности адсорбированными молекулами воды [2]. Описание этих зависимостей суперпозицией линейной функции и функции Гаусса («гауссианы») обеспечивает среднюю относительную погрешность аппроксимации 6,2–9,7% (см. табл. 1). Точность аппроксимации, как правило, повышается, когда подобным приемом описывают связанную сорбционную характеристику – $1/a$.

При описании временной зависимости параметра $1/a$ погрешность аппроксимации снижается до 5,6–7,3% (табл. 1–3). Эта погрешность соизмерима по порядку величины с погрешностью измерения сорбционных характеристик (3–5%) и не превышает доверительный интервал определения величин $1/a$ и a (рис. 2). Вычисление коэффициентов в уравнениях, приводимых в табл. 1, производили посредством программного пакета MathCad. Эти коэффициенты являются характеристическими

для модифицированных по различной программе образцов на основе меди.

Экспоненты используют для описания кинетики сорбционных процессов [11]. Разновидность экспоненциальной зависимости в форме «гауссианы» взята за основу и в предложенном описании (табл. 1), что позволяет учесть в описании координату экстремума сложной зависимости. Для исходного образца меди это время 96,4 ч (табл. 1), которое входит в показатель степени экспонентной части уравнения и практически совпадает со временем, при котором максимум зависимости $a = f(t)$ наблюдается на опыте (кривая 1 на рис. 2). То же можно сказать об образцах с нанесенными аммониевыми соединениями Cu/(A+T) – см. кривую 4 – и Cu/T/A (кривая 3). Для них координата максимума t_0 составляет соответственно 71,9 и 95,4 ч и входит в показатель степени экспоненты.

Следует обратить внимание, что при аппроксимации с помощью функции Гаусса опытных данных по сорбции паров воды на дисперсном алюминии (ПАП-2) с нанесенными ЧСА [6], относительная погрешность при описании зависимости $1/a = f(t)$ составляла 8,7%, а для зависимости $a = f(t)$ еще больше (свыше 10%).

Таблица 2

Сопоставление экспериментальных значений величины сорбции воды и расчетных значений, полученных по уравнению из табл. 1 для образца вида Cu/A/ГКЖ

<i>t</i> , ч	24	48	72	96	168	192	216
<i>a</i> , % (эксп.)	0,426	0,214	0,716	0,710	0,286	0,310	0,300
<i>a</i> , % (расч.)	0,422	0,230	0,695	0,743	0,284	0,312	0,295

Таблица 3

Сопоставление экспериментальных значений параметра 1/*a* и его расчетных значений, полученных по уравнению из табл. 1 для образца вида Cu/A/ГКЖ

<i>t</i> , ч	24	48	72	96	168	192	216
1/ <i>a</i> , % (эксп.)	235	467	140	141	350	323	333
1/ <i>a</i> , % (расч.)	239	457	139	114	359	323	339

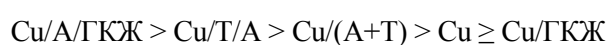
Таким образом, описание временных зависимостей для сорбции влаги в случае модифицированных медных образцов оказалось более точным. Для порошков, которые не содержат нанесенный органогидридсилоксан, описание в общем виде соответствует уравнению

$$1/a = A + B \cdot t + C \cdot \exp(-k \cdot (t - t_0)^2),$$

где t_0 отвечает значению аргумента (t) для экстремума зависимости, коэффициенты A , B , C и k , как следует из табл. 1, являются характеристиками конкретного образца и зависят от строения его поверхностного слоя. В правой части уравнения находятся только линейная функция и «гауссиана». В работе [6], чтобы добиться снижения погрешности аппроксимации до 8,7%, пришлось добавлять слагаемые $\ln t$ и t^2 с коэффициентами. Упрощение описания в нашем случае (Cu-образцы) в первом приближении можно связать с меньшей дисперсностью образцов, что, как правило, приводит к ослаблению нелинейных эффектов в процессах (например, сорбции), протекающих в системе [12]. Действительно, если удельная поверхность синтезированных нами образцов на основе меди (ПМС-1) составляет порядка 0,16 м²/г, то в аналогично модифицированных образцах на основе Al-пудры ПАП-2 [6] величина поверхности находится на уровне 2,6 м²/г.

Для образцов вида Cu/ГКЖ и Cu/A/ГКЖ, содержащих на поверхности органогидридсилоксан, наиболее точное описание кинетики сорбции воды требует добавления в правую часть уравнений слагаемых на основе функции $\ln t$ и t^2 (табл. 2). На основе данных, приведенных на рис. 1 и 2, а также в табл. 4, можно сделать вывод, что наибольшим гидрофобным эффектом (наименьшим a_{H_2O}) обладает образец вида Cu/A/ГКЖ с последовательно нанесенными алкамоном и этилгидридсилоксаном. Названный эффект для образцов, сорбционная активность которых охарактеризована на рис. 2,

увеличивается в ряду (сравнение произведено для $t = 145$ ч):



Усиление гидрофобных свойств

Таблица 4

Средние значения величины сорбции паров воды ($P_{H_2O}/P_s = 0,98 \pm 0,02$) разными образцами во временном интервале $24 \leq t \leq 216$ ч

Образец	$a_{ср}$, %
Cu/A/ГКЖ	0,396
Cu/T/A	0,491
Cu/(A+T)	0,507
Cu	0,534
Cu/ГКЖ	0,532

Впервые полученные в этой работе данные о сорбционной активности поверхностно-модифицированных образцов на основе меди ПМС-1 полезно сравнить с известными результатами изучения образцов, также содержащих нанесенные ЧСА, на основе дисперсного алюминия (ПАП-2) и порошка меди ПМ-1 [2, 4, 5, 6, 12, 13]. Сравнение интересно тем, что исходная медь ПМ-1 не содержит на поверхности стабилизирующую органическую пленку (как у ПМС-1); Al-порошок ПАП-2 стабилизируется в заводских условиях модифицирующей добавкой стеарина, толщина пленки которого, по данным работ [6, 14], не превышает 1–2 монослоя. Краткие выводы анализа таковы. В образцах на основе ПМС-1 и ПМ-1 более гидрофобным является порошок Cu/T/A (при сравнении образцов вида Cu/(A+T) и Cu/T/A). Для Al-порошков, наоборот, более гидрофобным и стабильным по свойствам оказывается образец вида Al/(A+T), то есть полученный в смешанном режиме обработки ПАП-2 парами А и Т [6, 10]. При введении аммониевых подслоев под внешний слой органогидридсилоксана (получен из ГКЖ) на алюминии более гидрофобным

показывает себя образец вида Al/T/ГКЖ, а не Cu/A/ГКЖ, как в случае исходного медного порошка ПМС-1 (см. рис. 2).

Получается, что поведение образцов на основе ПМС-1 при взаимодействии с парами воды не повторяет полностью поведение аналогично модифицированных образцов на основе Al-порошка ПАП-2 (со стабилизированной поверхностью, как и у ПМС-1) и на основе порошка меди ПМ-1. Общее объяснение наблюдаемых различий, на наш взгляд, связано со структурным соответствием поверхности исходной металлической подложки и наносимым веществом (ЧСА или органогидридсилоксаном) [2, 12]. В случае соответствия наносимый слой вещества, обладающего гидрофобными углеводородными радикалами, достаточно прочно закрепляется на поверхности; нанесение двухкомпонентных слоев (Т/А или А/ГКЖ) уплотняет структуру защитного водоотталкивающего слоя на металле, усиливая гидрофобные свойства образца. Химическое взаимодействие ЧСА с дисперсной медью в ряде случаев надежно регистрируется методом РФЭ-спектроскопии [12, 13]. Судя по данным рис. 1 и 2, гидрофобизирующая пленка на частицах исходного ПМС-1 (Cu) является достаточно рыхлой, что делает возможным проникновение нуклеофильных малоразмерных молекул триамина непосредственно к металлу и взаимодействие с ним в образце Cu/T/A по донорно-акцепторному механизму [13]. С другой стороны, по видимому, нанесенные в заводских условиях на медь поверхностно-активные вещества по ГОСТ 4960-2009 для ПМС-1 структурно по-

добны алкамону, что, в конечном счете, делает образец Cu/A/ГКЖ наиболее устойчивым к воздействию паров воды.

Заключение. Установлено, что при длительном (24–216 ч) взаимодействии насыщенных паров воды с поверхностно-модифицированными порошками на основе меди ПМС-1 в статических условиях величина сорбции воды (a , г/г) изменяется сложным образом, похожим на затухающие колебания. Предложено математическое описание процесса, позволяющее с относительной погрешностью 5–7% аппроксимировать опытные данные по временным зависимостям $a = f(t)$ и $1/a = F(t)$ на основе линейной функции и функции Гаусса. Такое описание обладает относительной простотой, физическим смыслом и позволяет количественно оценить нелинейные эффекты в изучаемых системах.

Показано, что среди синтезированных образцов на основе меди, содержащих нанесенные по различным программам препараты на основе четвертичных соединений аммония (триамон – Т и алкамон – А) и органогидридсилоксан, адсорбированный из паров гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (ГКЖ), наиболее гидрофобными являются образцы вида Cu/A/ГКЖ и Cu/T/A с последовательно нанесенными слоями структурно подобных веществ, в том числе разноразмерных молекул аммониевых соединений (Cu/T/A).

Авторы благодарят В. С. Кавуна за техническую помощь при измерении адсорбции паров воды и В. В. Тарабана – консультанта по математическому описанию опытных данных с использованием MathCad.

Литература

1. Synthesis, characterization and applications of nanoparticles / J. Chen [et al.] // Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials. 2016. P. 1–27.
2. Белоглазов И. Н., Сырков А. Г. Химико-физические основы и методы получения поверхностно-наноструктурированных металлов. СПб.: СПбГУ, 2011. 72 с.
3. Formation of iron oxide nanoparticles for the photooxidation of water: Alteration of finite size effects from ferrihydrite to hematite / S. Schwaminger [et al.] // Scientific Reports. 2017. Vol. 7, article number: 12609. P. 9.
4. Сырков А. Г., Тарабан В. В., Назарова Е. А. Влияние гидрофобности и реакционной способности поверхностно-наноструктурированных металлов-наполнителей на трибологические характеристики смазки // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14, № 2. С. 150–154.
5. Alteration of the acid-base properties of the oxidized surface of disperse aluminum during the adsorption of ammonium compounds and the antifriction effect / A. G. Syrkov [et al.] // Glass Physics and Chemistry. 2018. Vol. 44, no. 5. P. 474–479.
6. Камалова Т. Г. Особенности адсорбционно-химических и антифрикционных свойств металлов, содержащих на поверхности низкоразмерные формы аммониевых соединений: дис. ... канд. хим. наук. Санкт-Петербург, 2017. 104 с.
7. Справочник химика. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. Т. III. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1964. 1008 с.
8. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл-газ. М.: Мир, 1989. 359 с.
9. Lowell S., Shields J. E. Adsorption isotherms // Powder Surface Area and Porosity. Springer: Dordrecht, 1984. P. 11–13.

10. Хананашвили Л. Н., Андрианов К. А. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1983. 380 с.
11. Романков П. Г., Фролов В. Ф., Флисюк О. М. Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии (примеры и задачи). СПб.: Химиздат, 2009. 544 с.
12. Сырков А. Г. Нанотехнология и наноматериалы. Роль неравновесных процессов. СПб.: Политехн. ун-т, 2016. 194 с.
13. Syrkov A. G. Synergetic change of tribochemical properties of copper in the presence of Quaternary Ammonium Compounds at the surface // *Russian Journal of General Chemistry*. 2015. Vol. 85, no. 6. P. 1538–1539.
14. Алюминий. Metallovedeniye, obrabotka i primeneniye alyuminiyevykh splavov. Spravochnik. М.: Metallurgiya, 1972. 664 с.

References

1. Chen J., Javaheri H., Sulaiman B., Dahman Y. Synthesis, characterization and applications of nanoparticles. *Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials*, 2016, pp. 1–27.
2. Beloglazov I. N., Syrkov A. G. *Khimiko-fizicheskiye osnovy i metody polucheniya poverkhnostno-nanostrukturirovannykh metallov* [Chemicophysical basics and methods of obtaining of surface-nanostructured metals]. St. Petersburg, SPbGU Publ., 2011. 72 p.
3. Schwaminger S., Surya R., Filser S., Wimmer A., Weigl F., Fraga-García P., Berensmeier S. Formation of iron oxide nanoparticles for the photooxidation of water: Alteration of finite size effects from ferrihydrite to hematite. *Scientific Report*, 2017, vol. 7, article number: 12609, p. 9.
4. Syrkov A. G., Taraban V. V., Nazarova E. A. Influence of hydrophobicity and reactivity of surface-nanostructured filling metals on tribology characteristics of lubricant. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznyye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2012, vol. 14, no. 2, pp. 150–154 (In Russian).
5. Syrkov A. G., Sychev M. M., Silivanov M. O., Rozhkova N. N. Alteration of the acid-base properties of the oxidized surface of disperse aluminum during the adsorption of ammonium compounds and the antifriction effect. *Glass Physics and Chemistry*, 2018, vol. 44, no. 5, pp. 474–479.
6. Kamalova T. G. *Osobennosti adsorbtsionno-khimicheskikh i antifriktsionnykh svoystv metallov, soderzhashchikh na poverkhnosti nizkorazmernyye formy ammoniyevykh soedineniy: Dis. kand. khim. nauk* [Peculiarities of adsorption-chemical and antifriction properties of metals, containing low-dimensional forms of ammonium compounds on surface. Cand. Diss.]. St. Petersburg, 2017. 104 p.
7. *Spravochnik khimika. Khimicheskoye ravnovesiyе i kinetika. Svoystva rastvorov. Elektrodnyye protsessy. T. III.* [Data book of chemist. Chemical equilibrium and kinetics. Properties of solutions. Electrode processes.]. Leningrad, Khimiya Publ., 1964. 1008 p.
8. Roberts M., Makki Ch. *Khimiya poverkhnosti razdela metall-gaz* [Chemistry of metal-gas interface]. Moscow, Mir Publ., 1989. 359 p.
9. Lowell S., Shields J. E. Adsorption isotherms. *Powder Surface Area and Porosity*. Springer, Dordrecht, 1984. P. 11–13.
10. Khananashvili L. N., Andrianov K. A. *Tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimerov* [Technology of organoelement monomers and polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1983. 380 p.
11. Romanov P. G., Frolov V. F., Flisyuk O. M. *Metody rascheta protsessov i apparatov khimicheskoy tekhnologii (primery i zadachi)* [Calculation methods of processes and equipments of chemistry technology (examples and exercises)]. St. Petersburg, Khimizdat Publ., 2009. 544 p.
12. Syrkov A. G. *Nanotekhnologiya i nanomaterialy. Rol' neravnovesnykh protsessov* [Nanotechnology and nanomaterials. Role of nonequilibrium processes]. St. Petersburg, Politekhicheskiy universitet Publ., 2016. 194 p.
13. Syrkov A. G. Synergetic change of tribochemical properties of copper in the presence of Quaternary Ammonium Compounds at the surface. *Russian Journal of General Chemistry*, 2015, vol. 85, no. 6, pp. 1538–1539.
14. *Alyuminiy. Metallovedeniye, obrabotka i primeneniye alyuminiyevykh splavov. Spravochnik* [Aluminum. Metal science, treatment and using of aluminum alloy. Data Book]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1972. 664 p.

Информация об авторах

Плескунов Игорь Владимирович – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Pleskunov@mail.ru

Прокопчук Николай Романович – доктор химических наук, член-корреспондент НАН Беларуси, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Сverdlova, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com

Сырков Андрей Гордианович – доктор технических наук, профессор кафедры общей и технической физики. Санкт-Петербургский горный университет (199406, г. Санкт-Петербург, Малый проспект, 83, Российская Федерация). E-mail: syrkovandrey@mail.ru

Кабилов Вадим Рафаилович – магистрант. Санкт-Петербургский горный университет (199406, г. Санкт-Петербург, Малый проспект, 83, Российская Федерация). E-mail: vkabirov1@gmail.com

Information about the authors

Pleskunov Igor' Vladimirovich – postgraduate student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Pleskunov@mail.ru

Prokopchuk Nikolay Romanovich – DSc (Chemistry), Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Republic of Belarus, Professor, the Department of Polymer Composites. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com

Syrkov Andrey Gordianovich – DSc (Engineering), Professor, the Department of General and Applied Physics. Saint-Petersburg Mining University (83, Malyy Ave., 199406, Saint Petersburg, Russian Federation). E-mail: syrkovandrey@mail.ru

Kabirov Vadim Rafailovich – Master's Degree student. Saint-Petersburg Mining University (83, Malyy Ave., 199406, Saint Petersburg, Russian Federation). E-mail: vkabirov1@gmail.com

Поступила 11.04.2019

УДК 621.926

П. Е. Вайтехович

Белорусский государственный технологический университет

**АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ
И ИЗМЕЛЬЧАЮЩИХ АГРЕГАТОВ НА КАФЕДРЕ МАШИН
И АППАРАТОВ ХИМИЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ ПРОИЗВОДСТВ**

В статье представлены результаты научной работы по исследованию процессов измельчения за последние двадцать лет. В качестве объектов исследования выбраны средне- и высокооборотные измельчающие агрегаты, имеющие большие перспективы использования в производстве. Характерной особенностью таких агрегатов является значительное влияние на процесс измельчения инерционных сил. Для оценки этого влияния введен инерционный фактор, представляющий отношение всех инерционных сил к силе тяжести. В качестве основного метода исследования принят метод моделирования, причем применительно к движению рабочих органов измельчителей и несущей среды. Дополнительный метод – экспериментальные исследования с переходом к промышленным испытаниям. Составлены математические модели движения измельчаемого материала по поверхности вращающегося диска, являющегося неотъемлемой частью многих мельниц. Определена траектория движения как одиночных частиц без соприкосновения с другими, так и с учетом взаимного трения и даже в виде слоя сыпучей среды. Установлены условия попадания частиц под размольный валок, величина и направление их скорости на выходе с диска. Рассмотрено движение мелющих тел и измельчаемого материала в высокооборотных центробежно-шаровых и планетарных мельницах. Определены режимы движения, дана оценка влияния инерционных сил на разрушающую способность шаров. Проведены экспериментальные исследования по сверхтонкому измельчению в шаровых мельницах с мешалками. Показано, что при соответствующих условиях в них возможно получение наночастиц.

Намечены перспективы дальнейшей научной работы. Они заключаются как в расширении числа объектов, так и в более глубоком изучении процесса разрушения, причем с учетом влияния инерционных сил. Обязательными для исследования являются сопутствующие процессы: аэро- и гидродинамика, классификация в комплексе с замкнутым циклом работы измельчителей, а также абразивный износ.

Ключевые слова: процессы измельчения, исследование, моделирование, измельчающие агрегаты, движение, рабочий орган, частица, силы инерции, инерционный фактор.

P. Ye. Vaytekhovich

Belarusian State Technological University

**ANALYSIS OF THE RESEARCH OF THE PROCESSES OF CRUSHING
AND CRUSHING UNITS IN THE DEPARTMENT OF MACHINES
AND DEVICES OF CHEMICAL AND SILICATE PRODUCTION**

The article presents the results of scientific work on the study of grinding processes over the past twenty years. The objects of study were medium and high-speed grinding units, which have great prospects for use in production. A characteristic feature of such aggregates is a significant influence on the grinding process of inertia forces. To assess this effect, an inertial factor is introduced, representing the ratio of all inertial forces to gravity. The main research method is modeling, and in relation to the movement of the working bodies of shredders and the carrier medium. Additional method – experimental studies with a transition to industrial testing. Mathematical models of the movement of the crushed material on the surface of a rotating disk, which is an integral part of many mills, have been compiled. The trajectory of movement of single particles without contact with others, and taking into account mutual friction and even in the form of a layer of granular medium, is determined. The conditions for particles falling under the grinding roll, the size and direction of their velocity at the exit from the disk are established. The movement of grinding bodies and grinding material in high-speed centrifugal ball and planetary mills is considered. Modes of motion were determined, the influence of inertial forces on the destructive ability of the balls was evaluated. Experimental studies on superfine grinding in ball mills with mixers have been carried out. It is shown that nanoparticles can be obtained under appropriate conditions.

Prospects for further scientific work are outlined. They consist both in the expansion of the number of objects and in a deeper study of the process of destruction, taking into account the influence of inertial forces. The following processes are obligatory for research: aero- and hydrodynamics, classification in combination with a closed-loop operation of shredders, and also abrasive wear.

Key words: grinding processes, research, modeling, grinding aggregates, movement, working body, particle, inertial forces, inertial factor.

Введение. Процессы измельчения находят широкое использование в химических технологиях. Это производство калийных и фосфорных удобрений, лакокрасочной продукции. Часто встречаются измельчающие агрегаты в фармацевтической и пищевой промышленности. Но наибольшее распространение они получили в производстве строительных материалов. Именно там используются агрегаты большой единичной мощности. Их производительность достигает сотен тонн в час при мощности привода в несколько мегаватт. Общей и специфической особенностью всех процессов измельчения являются высокие удельные энергозатраты.

На первый взгляд эти процессы кажутся довольно простыми, но это впечатление довольно обманчиво. До сих пор не установлено четкого механизма разрушения твердых материалов, не говоря уже о взаимосвязи затрат энергии с дисперсностью готового продукта. Но все-таки дать качественную оценку отдельных стадий процесса измельчения удалось. Большая заслуга в этом принадлежит советским специалистам: Ребиндеру, Ходакову, Ревнивцеву [1–3].

При исследовании измельчающих агрегатов наблюдается две негативные тенденции. Первая из них заключается в том, что часто они имеют узкую технологическую направленность и ориентируются на помол какого-то конкретного материала. В противоположность этому, когда за исследования принимаются механики, то они рассматривают измельчающий агрегат как чисто механическую систему, не обращая внимания на перспективы его практического использования. Поэтому, начиная два десятилетия тому назад исследования по изучению процессов и агрегатов для измельчения, мы учитывали то, что сделано ранее, и старались ориентировать свою работу на преодолении нерешенных проблем.

Основная часть. В промышленности чаще всего для процессов помола используются тихоходные агрегаты, скорость движения которых не превышает 1 м/с. К такому относятся прежде всего барабанные шаровые мельницы. Это хорошо изученный и традиционно использующийся агрегат, имеющий ряд существенных недостатков. Он характеризуется высокой металлоемкостью и большими удельными энергозатратами на проведение процесса измельчения.

Интенсифицировать работу помольных агрегатов можно за счет увеличения скорости движения рабочего органа и измельчаемой среды. По этой причине в качестве объектов исследования были выбраны средне- и быстроходные измельчители, первый из которых раздавливающего, а второй ударного действия. Выбор в пользу указанных способов разру-

шающего воздействия был сделан по причине их меньшей энергоемкости [4]. Конкретно упомянутые способы реализовывались в среднеходной валковой мельнице (раздавливание), в дезинтеграторе (удар). Причем в качестве объединяющего параметра, характеризующего процесс измельчения, был выбран инерционный фактор [5]:

$$\Phi = \frac{\bar{F}_e + \bar{F}_c}{G}, \quad (1)$$

где F_e и F_c – инерционная центробежная и кориолисова силы, Н; G – сила тяжести частиц измельчаемого материала, Н.

Все силы в формуле (1) массовые и поэтому

$$\Phi = \frac{\bar{a}_e + \bar{a}_c}{g}. \quad (2)$$

Ввиду сложности процесса измельчения, недоступности зоны разрушения для установки контрольно-измерительной аппаратуры в качестве основного метода исследования было выбрано математическое моделирование, дополнительного – эксперимент. Следует отметить, что адекватность математических моделей подтверждалась экспериментально. Более того, все объекты исследований прошли через стадию промышленных испытаний, а некоторые из них внедрены в производство.

В результате исследования среднеходных мельниц удалось определить траекторию движения материала по вращающейся тарелке и установить условия гарантированного попадания его под размольные валки. Составлена математическая модель движения измельченных частиц в сепарационной зоне, что дало возможность осуществить ее конструктивное совершенствование и предотвратить их провал под тарелку. Предложены и апробированы модели разрушения материала под валком и работы мельницы в замкнутом цикле, позволяющие определить оптимальные значения производительности и удельных энергозатрат.

На основе решения уравнения движения частиц исходного продукта разработан метод определения коэффициента загрузки ударных мельниц, позволяющий рассчитать их максимальную производительность. В результате эксперимента найдены основные направления использования ударных измельчителей: грубый предварительный помол на стадии селективного измельчения материалов, измельчение мягких, малоабразивных материалов, а при значительном увеличении скорости движения рабочего органа и механическая активация, требующая значительной концентрации энергии в ограниченном пространстве.

Кроме названных объектов, на первом этапе для решения конкретной практической задачи, связанной с распушкой асбеста, использовался такой разрушающий физический эффект, как кавитация. Результаты исследований показали его высокую эффективность для данного процесса. Более того, нами составлена и апробирована математическая модель для расчета размеров и длины пробега кавитационных пузырьков, позволяющая сконструировать кавитаторы с геометрическими соотношениями, гарантирующими предотвращение их эрозионного износа.

Активные исследования процесса измельчения на протяжении первого десятилетия завершились защитой трех кандидатских [6–8] и одной докторской диссертации [9], рядом внедрений в производство. Вопросы, связанные с теорией измельчения, обобщены в монографии [4].

Вместе с тем на первом этапе исследований было установлено, что такие способы воздействия, как раздавливание (валковая мельница) и удар (дезинтегратор), пригодны в основном для тонкого помола, ограниченного размером частиц 20 мкм. Но современные технологии требуют использования частиц сверхтонкого помола (до 1 мкм) и даже наночастиц (менее 0,1 мкм). Из всех механических способов воздействия такие размеры достигаются только при истирании. В этой связи мы обратили внимание на шаровое измельчение, при котором реализуется комплексное воздействие на материал с присутствием всех упомянутых выше способов, в том числе и истирания. Для реализации указанного воздействия было решено использовать быстроходные измельчающие агрегаты: шарово-кольцевую и планетарную мельницы. Их особенность заключается в том, что значительное влияние на разрушение материала начинают оказывать инерционные силы. В планетарных мельницах, в которых инерционный фактор $\Phi > 400$, они становятся преобладающими.

Экспериментальные исследования показали, что в планетарной мельнице удельная поверхность измельченного продукта достигает $1000 \text{ м}^2/\text{кг}$, что эквивалентно значительной доли частиц размером 5–10 мкм, соответствующих сверхтонкому помолу.

При исследовании быстроходных шаровых мельниц значительный прогресс достигнут в направлении моделирования движения элементов загрузки. Если раньше в основном рассматривалось перемещение отдельных частиц, то в этих агрегатах учтено взаимодействие между частицами материала и шарами. В центробежно-шаровой оно представлено в виде цепочки шаров с учетом силы трения между шарами соседних цепочек (рис. 1).

В планетарной мельнице (рис. 2) за счет учета силы тяжести G , инерционных сил F_{1e} , связанной с поворотом барабана и F_{2e} , связанной с его переносным движением, а также силы трения F_T между шарами в сегменте загрузки удалось определить зоны отрыва и безотрывного движения со скольжением и без него.

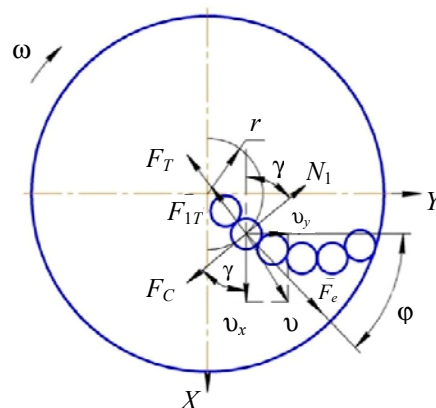


Рис. 1. Расчетная схема для определения силы трения F_{1T} между шарами

Каждая из указанных зон характеризуется преимущественным способом разрушающего воздействия – удар, истирание и раздавливание, соответственно.

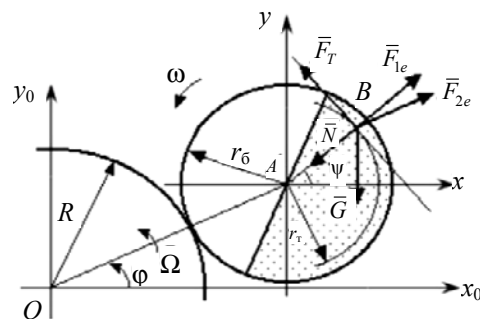


Рис. 2. Расчетная схема планетарной мельницы

Для определения силы трения использована модель послынного движения шаров (рис. 3).

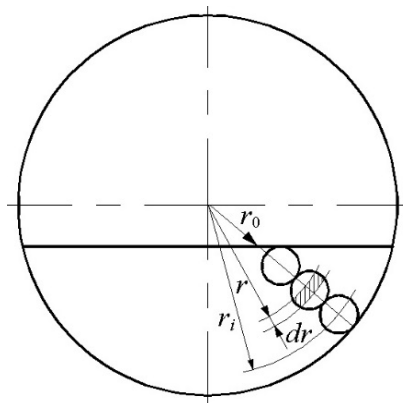


Рис. 3. Схема послынного движения шаров

На произвольном радиусе r_i выделялся элементарный участок dr по ширине столбика шаров. Записывалась сила давления для этого участка, а затем методом интегрирования получалась формула для ее расчета при любом значении радиуса r_i :

$$\tilde{F}_{ip} = 2r_m^2 q \left[\omega^2 \frac{(r_i + r_m)^2 - r_0^2}{2} + (r_i + r_m + r_0) \times \left[\frac{\omega^2 k^2 R}{1+k} \cos(\psi - \phi) - g \sin \psi \right] \right], \quad (3)$$

где r_m – радиус шара, м; $k = r / R$ – геометрический критерий.

По величине силы давления рассчитывалась сила трения $F_{it} = fN_i$, а $N_i = F_{ip}$, где f – коэффициент трения.

Учет всех сил позволил оценить величину разрушающих напряжений в различных зонах сегмента загрузки и их вклад в общий процесс разрушения материала.

Параллельно с исследованием быстроходных шаровых мельниц продолжались работы над совершенствованием измельчителей ударного действия. В частности, определялась скорость и траектория движения измельчаемого материала в межлопастном пространстве и вдоль лопастей ротора ударно-центробежной мельницы [10]. Эти исследования проводились совместно с НПО «Центр». Цель – определение скорости и угла соприкосновения частиц с лопастью и скорости на выходе из ротора. Первая из них является основным фактором, влияющим на абразивный износ, а вторая – на разрушение частиц при ударе об отбойную поверхность.

Анализ движения частиц из разных начальных точек межлопастного пространства (рис. 4) дал возможность определить угол атаки и скорость при соприкосновении частиц с лопастью.

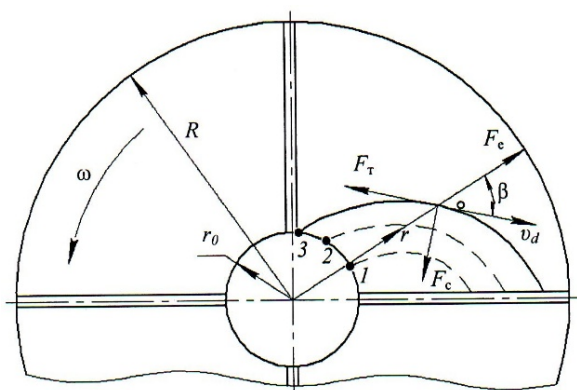


Рис. 4. Расчетная схема для определения траектории движения частиц по ротору ударно-центробежной мельницы

Расчеты проводились с использованием уравнений движения в проекциях на оси полярной системы координат:

$$\begin{cases} \ddot{r} - r(\dot{\phi})^2 = -fg \frac{\dot{r}}{\sqrt{(\dot{r})^2 + (r\dot{\phi})^2}} - 2\omega r\dot{\phi} + \omega^2 r, \\ r\ddot{\phi} + 2\dot{r}\dot{\phi} = -fg \frac{\dot{r}}{\sqrt{(\dot{r})^2 + (r\dot{\phi})^2}} - 2\omega\dot{r}. \end{cases} \quad (4)$$

В дальнейшем при движении вдоль лопасти из-за ограничения по угловой координате расчеты можно проводить по одному уравнению с переменной r . На выходе из ротора при этом определялась относительная скорость v_d . Векторная сумма этой скорости с переносной представляет полную скорость частицы, или по-другому, скорость удара. По величине этих скоростей можно прогнозировать величину абразивного износа и эффективность измельчения материала.

Принципиальным отличием исследований ударно-центробежных мельниц можно считать то, что здесь впервые движение измельчаемого продукта рассчитывалось не только в виде отдельных частиц, но и как сплошной сыпучей среды. В данном случае расчеты базировались на теории механики сыпучей среды [11], в которой за основу по аналогии с жидкостью принято уравнение Навье – Стокса. Отличие заключалось только в том, что вместо динамической вязкости жидкости принималась фиктивная вязкость сыпучей среды, определяемая экспериментально.

Для плоского осесимметричного движения по вращающемуся диску уравнение Навье – Стокса примет вид [12]:

$$\begin{cases} v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_\phi^2}{r} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + v \left(\frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_r}{r^2} \right), \\ v_r \frac{\partial v_\phi}{\partial r} - \frac{v_r v_\phi}{r} = v \left(\frac{\partial^2 v_\phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_\phi}{\partial r} - \frac{v_\phi}{r^2} \right). \end{cases} \quad (5)$$

Решение этих уравнений позволило с достаточно высокой точностью определить полную скорость и направление ее вектора на сходе с диска.

По результатам исследования ударно-центробежных мельниц был получен важный практический результат, заключающийся в том, что в этих агрегатах можно все-таки, несмотря на наши ранние утверждения, измельчать сильно абразивные материалы, например кварцевый песок. Простота и особенности конструкции позволяют существенно снизить износ или вообще избавиться от него. Во-первых, при определенном профиле лопастей на них может залипнуть слой измельчаемого материала,

обеспечивая самофутеровку. Во-вторых, наиболее изнашиваемые элементы можно обеспечить накладками из износостойчивого материала, например, карбида бора.

Для прогнозирования абразивного износа была разработана комбинированная модель его расчета, включающая ударный износ при соприкосновении частиц с лопастями и истирающий при движении вдоль них. В обоих случаях определяющими факторами являются скорость частиц относительно лопасти, а также угол атаки и давление на ней.

Несмотря на положительные результаты, исследования по ударному измельчению в центробежных мельницах и истирающему в быстрходных шаровых показали, что дисперсность конечного продукта не выходит за диапазон сверхтонкого измельчения. Получить наночастицы здесь не удастся из-за агломерации мелких частиц, даже при очень высоких скоростях вращения рабочего органа и добавлении антикоагулянтов.

Эта задача успешно решается при мокром помоле и сравнительно небольших частотах вращения рабочих органов в шаровых мельницах с мешалками [13]. Именно такой агрегат стал следующим объектом наших исследований. Основными узлами отмеченной мельницы являются горизонтальный корпус с циркуляционным контуром и рабочий орган, выполненный в виде вала, на который перпендикулярно насажены перемешивающие диски. Корпус заполняется измельчающими шарами диаметром менее 3 мм. Причем уменьшение размера мельющих тел приводит к повышению дисперсности (уменьшению размера) конечного продукта.

Пробные опыты показали, что, например, при помоле каолина шариками диаметром 1 мм в циклическом режиме за 30 мин мы получили суспензию со значительной долей частиц менее 0,1 мкм (100 нм), рис. 5.

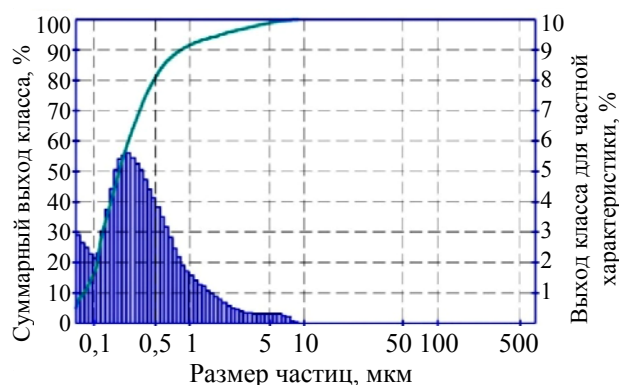


Рис. 5. Характеристика крупности помола в циклическом режиме измельчения

После конструктивного совершенствования, заключающегося в наклонной установке дисков и уменьшении диаметра шаров, подобный результат получен и при непрерывной работе мельницы.

Основным параметром, влияющим на эффективность измельчения в данной мельнице, является градиент скоростей в ее рабочем объеме. Значение скорости вблизи диска удалось определить по методу теории пограничного слоя [14] с использованием уравнения Навье – Стокса и компьютерной программы MathCad. А вот в междисковом пространстве, особенно при их наклонной установке, для решения этой задачи пришлось обратиться к компьютерной программе более высокого уровня – Ansys. Это можно считать началом нового этапа в исследовании измельчающих агрегатов.

В итоге за второй этап исследования процессов измельчения, датируемый 2010–2018 гг., защищены еще 3 кандидатские диссертации [15–17] и близка к завершению четвертая. Кроме того, написано и издано несколько учебных пособий, в которые включены результаты научных исследований.

Таким образом, научную работу по исследованию измельчающих агрегатов на кафедре машин и аппаратов за последние два десятилетия можно считать вполне успешной. Но с учетом того, что в процессе ее выполнения на кафедре сформировался творческий дееспособный коллектив, укомплектованный молодыми преподавателями в возрасте 30–40 лет, и что наука как сфера деятельности безгранична, исследования в начатом направлении надо продолжать. Причем их следует одновременно расширять и углублять. Расширение предполагает включение в сферу исследований новых измельчающих агрегатов, основанных как на чисто механическом воздействии, так и на различных разрушающих физических эффектах. Под глубиной следует понимать оптимизацию силового нагружения на измельчаемый материал, определение его напряженного состояния при разных способах воздействия и выход через это на реальные характеристики измельчающих агрегатов: производительность, дисперсность конечного продукта, удельные энергозатраты на проведение процесса.

Конкретно, например, по агрегатам раздавливающего действия необходимо провести исследования по оптимизации конструктивных элементов других среднеходных мельниц: шарово-кольцевых, роliko-мятниковых, валковых с тороидальным валком. В них может быть рассмотрен и получить дальнейшее развитие процесс многоциклового раздавливающего разрушения, движения измельчаемого материала

как сыпучей среды. Возможно вовлечение в сферу исследований вообще всех валковых машин силового действия: дробилок, прессов, грануляторов. Важно установить при сжимающем усилии условия и границу перехода от прессования к разрушению, специфику грануляции материала.

Не менее важные задачи стоят и перед исследованиями ударного измельчения. Объектами исследования могут оставаться ударно-центробежные мельницы, дезинтегратор (дисмембратор) с вертикальным валом и компактным встроенным классификатором. Но одновременно поле деятельности можно расширить, переключившись на высокоскоростные струйные мельницы ударного действия, которые в определенных условиях обеспечивают сверхтонкий помол. С точки зрения теории самым главным является сам процесс ударного разрушения: количество циклов, дисперсность продукта, удельные энергозатраты. Нет полной ясности и в механической активации как в результате, преимущественно ударного разрушения. Естественно, что указанные выше параметры напрямую зависят от скорости движения материала и рабочих органов измельчающих машин.

Наиболее масштабные исследования проводились по шаровому измельчению с комбинированным воздействием на разрушаемый материал. Необходимо продолжить работы по изучению его напряженного состояния при каждом из способов: раздавливании, ударе, истирании. Оценке подлежит и вклад каждого из них в общий процесс разрушения. При этом, конечно, во взаимосвязи рассматриваются вопросы дисперсности и энергозатрат. Параллельно надо изучать возможность конструктивного совершенствования быстроходных шаровых мельниц. В частности, с этой точки зрения, интерес представляют различные модификации центробежно-шаровых и планетарных мельниц, например вертикальная. Требуют серьезной доработки планетарные мельницы непрерывного действия.

Если говорить отдельно о планетарном приводе, то исследования могут быть расширены на другие технологические машины с таким приводом. Это смесители, дисковые заглаживающие машины и другие агрегаты. В общем все, что связано с планетарными механизмами, может стать отдельным научным направлением с хорошими перспективами.

Особое место в исследованиях занимает шаровая мельница с мешалкой, в которой реализуется мокрый помол. Именно в ней получены частицы наноразмеров. Основной задачей дальнейших исследований является увеличение доли этих частиц в общей массе. С этой целью

необходимо идти по уже известному пути, связанному с уменьшением размера мелющих тел. Кроме того, можно совершенствовать конструкцию сепаратора, перемешивающих органов в направлении увеличения турбулизации элементов загрузки. И еще одно важное направление – это дополнительное измельчение материала одним из способов, основанных на физическом эффекте: кавитация, ультразвук и т. д. В теоретическом плане предстоит более детальное исследование трехкомпонентной системы. Здесь не обойтись без таких расчетных комплексов, как Ansys.

Кроме отдельных задач, по каждому направлению есть общие, характерные для всех процессов измельчения и различных измельчающих агрегатов. В первую очередь это все, что связано с замкнутым циклом работы высокоэффективных измельчителей. Они характеризуются пневматическим (гидравлическим) удалением измельченного материала, наличием сепарационной зоны и классификатора. Поэтому исследование аэро- и гидродинамики многофазного потока в сепарационной зоне, особенно вблизи классификатора, является весьма актуальной задачей. Эта задача в полной мере может быть решена только с помощью компьютерного моделирования и использования современных пакетов прикладных программ SolidWorks, Ansys. В принципе ее решение может стать отдельным научным направлением.

Еще одной важной задачей, связанной с замкнутым циклом, является совершенствование его математической модели, разработанной нами ранее [18]. Сюда же можно добавить необходимость модернизации существующих и разработки новых конструкций классификаторов, оптимизацию их геометрических параметров.

Актуальной задачей для всех исследуемых измельчающих агрегатов следует считать установление зависимости между дисперсностью конечного продукта и удельными энергозатратами. По этим двум параметрам выбирается наиболее рациональное направление их использования. Ну, и конечно, абразивный износ как неотъемлемый спутник всех процессов измельчения. В настоящее время составлена комбинированная модель для его расчета применительно к ротору ударно-центробежной мельницы [19]. А это важно для всех измельчающих агрегатов.

Заключение. Оценивая весь комплекс работ, выполненных по исследованию и моделированию процессов измельчения и измельчающих агрегатов за последние два десятилетия, их можно признать вполне успешными. Но на достигнутом нельзя останавливаться. Опыт организации научных исследований, и даже на нашей кафедре, показывает, что в случае остановки,

переориентации на другие направления находится тот, кто на базе наших данных начинает интенсивно развиваться и уходить вперед. Расхожее мнение о завершенности, отсутствии перспектив в данном направлении является ошибочным и просто вредным. Оно возникает при отсутствии основательной теоретической подготовки и нежелании работать. Еще раз повторюсь, что научная деятельность в любом направлении безгранична.

Еще одной опасностью следует считать распыление сил и времени на выполнение непро-

фильных разовых работ с целью достижения плановых показателей по финансированию научных исследований. Надеюсь, что этого с творческим коллективом кафедры не произойдет, и он останется верным выбранному ранее пути.

Нельзя обойти стороной проблему обновления кадров. В последние годы мы не можем укомплектовать аспирантуру кафедры из-за отсутствия квалифицированных, хорошо подготовленных студентов. Несмотря на это, автор с оптимизмом смотрит в будущее науки на кафедре.

Литература

1. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука, 1966. 322 с.
2. Ходаков Г. С. Физика измельчения. М.: Недра, 1972. 308 с.
3. Селективное разрушение минералов / под ред. В. И. Ревнивцева. М.: Недра. 1988. 286 с.
4. Вайтехович П. Е. Интенсификация и моделирование процессов диспергирования в поле инерционных сил. Минск: БГТУ, 2008. 220 с.
5. Вайтехович П. Е. Критерий оценки силового инерционного воздействия в средне- и быстроходных измельчающих агрегатах // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2011. № 4. С. 25–28.
6. Петров О. А. Интенсификация процесса разрушения твердых материалов в скоростных гидродинамических диспергаторах: автореф. дис. ... канд. техн. наук / БГТУ, Минск, 2004. 20 с.
7. Мурог В. Ю. Моделирование процессов диспергирования и механической активации в аппаратах дезинтеграторного типа: автореф. дис. ... канд. техн. наук / БГТУ, Минск, 2005. 20 с.
8. Францкевич В. С. Оптимизация процесса помола хрупких материалов средней прочности в валково-тарельчатых мельницах с воздушной классификацией: автореф. дис. ... канд. техн. наук / БГТУ, Минск, 2007. 22 с.
9. Вайтехович П. Е. Процессы эффективного измельчения в агрегатах с инерционным воздействием на разрушаемый материал: автореф. дис. ... докт. техн. наук / МГУИЭ, 2011. 38 с.
10. Вайтехович П. Е., Гребенчук П. С., Таболич А. В. Модель движения материала в роторе-ускорителе центробежно-ударной мельницы // Труды БГТУ, 2014. № 3: Химия и технология неорг. в-в. С. 102–104.
11. Генералов М. Б. Механика твердых дисперсных сред в процессах химической технологии. Калуга: Н. Бочкарева, 2002. 592 с.
12. Вайтехович П. Е., Гребенчук П. С., Таболич А. В. Движение измельчаемого материала по поверхности ускорителя ударно-центробежной мельницы // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2015. № 7. С. 7–8.
13. Козловский В. И., Вайтехович П. Е. Влияние конструктивных особенностей шаровой мельницы с мешалкой на ее эффективность // Лакокрасочные материалы и их применение. 2015. № 7. С. 43–45.
14. Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя. М.: Наука, 1974. 712 с.
15. Семененко Д. В. Влияние конструктивных и технологических параметров горизонтальной планетарной мельницы на эффективность процесса измельчения: автореф. дис. ... канд. техн. наук / БГТУ, Минск, 2013. 25 с.
16. Боровский Д. Н. Тонкое измельчение материалов малотоннажных производств в быстроходных центробежно-шаровых мельницах: автореф. дис. ... канд. техн. наук / БГТУ, Минск, 2015. 24 с.
17. Козловский В. И. Оптимизация процесса сверхтонкого помола в шаровой мельнице с мешалкой: автореф. дис. ... канд. техн. наук / БГТУ, Минск, 2017. 25 с.
18. Вайтехович П. Е., Францкевич В. С. Оптимизация технологических параметров энергоэффективной валковой мельницы // Энергетика. Изв. ВУЗов. 2004. № 6. С. 59–64.
19. Вайтехович П. Е. Комбинированная модель абразивного износа лопастей ротора-ускорителя центробежной мельницы // Трение и износ. 2018. Т. 39, № 6. С. 573–581.

References

1. Rebinder P. A. *Fiziko-khimicheskaya mekhanika dispersnykh struktur* [Physico-chemical mechanics of dispersed structures]. Moscow, Nauka Publ., 1966. 322 p.
2. Khodakov G. S. *Fizika izmel'cheniya* [Physics of grinding]. Moscow, Nedra Publ., 1972. 308 p.

3. Revnitshev V. I. *Selektivnoye razrusheniye mineralov* [Selective destruction of minerals]. Moscow, Nedra Publ., 1988. 286 p.
4. Vaytehovich P. Ye. *Intensifikatsiya i modelirovaniye protsessov dispergirovaniya v pole inertsiyonykh sil* [Intensification and process modeling dispersion in the field of inertial forces]. Minsk, BGTU Publ., 2008. 220 p.
5. Vaytehovich P. Ye. Criterion for evaluating the force of inertial effects in medium and high-speed grinding units. *Kriteriy otsenki silovogo inertsiyonnogo vozdeystviya v sredne- i bystrokhodnykh izmel'chayushchikh agregatakh* [Chemical and oil and gas engineering], 2011, no. 4, pp. 25–28 (In Russian).
6. Petrov O. A. *Intensifikatsiya protsessa razrusheniya tverdykh materialov v skorostnykh gidrodinamicheskikh dispergatorakh. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Intensification of the process of destruction of solid materials in high-speed hydrodynamic dispersants. Abstract of thesis cand. of eng. sci.]. Minsk, 2004. 20 p.
7. Murog V. Yu. *Modelirovaniye protsessov dispergirovaniya i mekhanicheskoy aktivatsii v apparatakh dezintegratornogo tipa. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Modeling of dispersion and mechanical activation in disintegrator-type devices. Abstract of thesis cand. of eng. sci.]. Minsk, 2005. 20 p.
8. Frantskevich V. S. *Optimizatsiya protsessa pomola khrupkikh materialov sredney prochnosti v valkovo-tarel'chatykh mel'nitsakh s vozduшной klassifikatsiyey. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Optimization of the grinding process of fragile materials Medium strength in roll-disc mills with air classification. Abstract of thesis cand. of eng. sci.]. Minsk, 2007. 22 p.
9. Vaytehovich P. Ye. *Protsessy effektivnogo izmel'cheniya v agregatakh s inertsiyonnym vozdeystviyem na razrushayemyy material. Avtoref. dokt. tekhn. nauk* [Efficient grinding processes in aggregates with inertial effects on destructible material. Abstract of thesis doct. of eng. sci.]. Moscow, 2011. 38 p.
10. Vaitehovich P. Ye., Grebenchuk P. S., Tabolich A. V. Movement model material in the rotor accelerator centrifugal impact mill. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 3: Chemistry and Technology Neorganic Substances, pp. 102–104 (In Russian).
11. Generalov M. B. *Mekhanika tverdykh dispersnykh sred v protsessakh khimicheskoy tekhnologii* [Mechanics of solid dispersed media in processes chemical technology]. Kaluga, N. Bochkareva Publ., 2002. 592 p.
12. Vaytehovich P. Ye., Grebenchuk P. S., Tabolich A. V. Motion grinding material on the surface of the accelerator impact – centrifugal mill. *Khimicheskoye i neftegazovoye mashinostroyeniye* [Chemical and Oil and Gas Engineering], 2015, no. 7, pp. 7–8 (In Russian).
13. Kozlovsky V. I., Vaytekhovich P. Ye. Impact of constructive features of a ball mill with a mixer for its efficiency. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye* [Paints and varnishes and their use], 2015, no. 7, pp. 43–45 (In Russian).
14. Schlichting G. *Teoriya pogranichnogo sloya* [Theory of the boundary layer]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 712 p.
15. Semenenko D. V. *Vliyaniye konstruktivnykh i tekhnologicheskikh parametrov gorizontallyykh planetarnoy mel'nitsy na effektivnost' protsessa izmel'cheniya. Avtoref. kand. tekhn. nauk* [Influence of constructive and technological parameters of the horizontal planetary mill on the efficiency of the grinding process. Abstract of thesis cand. of eng. sci.]. Minsk, 2013. 25 p.
16. Borovsky D. N. *Tonkoye izmel'cheniye materialov malotonnazhnykh proizvodstv v bystrokhodnykh tsentrobezhno-sharovykh mel'nitsakh. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Fine grinding of lightweight materials productions in high-speed centrifugal ball mills. Abstract of thesis cand. of eng. sci.]. Minsk, 2015. 24 p.
17. Kozlovsky V. I. *Optimizatsiya protsessa sverkh-tonkogo pomola v sharovoy mel'nitse s meshalkoy. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Optimization of the superfine grinding process in ball mill with agitator. Abstract of thesis cand. of eng. sci.]. Minsk, 2017. 25 p.
18. Vaytehovich P. Ye. Optimization of technological parameters energy efficient roller mill. *Energetika. Izv. VUZov* [Energy. University News], 2004, no. 6, pp. 59–64 (In Russian).
19. Vaytehovich P. Ye. The combined model of abrasive wear of blades rotor-accelerator centrifugal mill. *Treniye i iznos* [Friction and Wear], 2018, vol. 39, no. 6, pp. 573–581 (In Russian).

Информация об авторе

Вайтехович Петр Евгеньевич – доктор технических наук, доцент, доцент кафедры машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vpe51@mail.ru

Information about the author

Vaytekhovich Petr Evgen'yevich – DSc (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Machines and Apparatus for Chemical and Silicate Productions. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vpe51@mail.ru

Поступила 11.04.2019

УДК 621.929

П. Е. Вайтехович¹, Г. М. Хвесько¹, Д. Н. Боровский¹, Д. В. Семененко²¹Белорусский государственный технологический университет²Филиал «Научно-технический центр» ОАО «НПО Центр»**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ЭФФЕКТИВНОГО ПЛАНЕТАРНОГО СМЕСИТЕЛЯ**

Процессы перемешивания различных веществ широко применяют во многих отраслях промышленности, в том числе и в промышленности строительных материалов. В различных технологических процессах требуется создать однородную массу, состоящую из нескольких компонентов. В некоторых случаях необходимо обеспечить максимально полный и равномерный по всему объему контакт реагирующих компонентов. Одним из основных отличительных элементов конструкции планетарного (противоточного) смесителя являются смесительные звезды, которые вращаются вокруг вертикального вала смесителя и относительно своей оси одновременно.

В работе предложена методика расчета важных характеристик планетарного смесителя – эффективности, производительности и мощности, затрачиваемой на перемешивание. Все они зависят от скорости движения рабочего органа с перемешивающими лопастями. Методами классической механики с использованием мгновенного центра скоростей получена формула для расчета скорости в любой точке перемешивающей лопасти. Составлена модель определения мощности для элементарного участка, а затем методом интегрирования получена расчетная зависимость для всей лопасти. Проведены расчеты и дан анализ полученных результатов. Установлено, что скорость лопасти во времени изменяется по синусоидальному закону.

Предлагаемая методика расчета планетарных смесителей может быть использована при определении эффективности, производительности и мощности, затрачиваемой на перемешивание, в широком диапазоне изменения конструктивных и технологических параметров агрегата.

Ключевые слова: планетарный смеситель, ротор, лопасть, водило, эффективность, траектория, мощность, угловая скорость.

P. Ye. Vaytekovich¹, G. M. Khves'ko¹, D. N. Borovskiy¹, D. V. Semenenko²¹Belarusian State Technological University²Branch "Research and Development Center" OJSC "NPO Center"**DETERMINATION OF BASIC PARAMETERS OF EFFECTIVE PLANETARY MIXER**

The processes of mixing of various substances are widely used in many industries, including in the building materials industry. In various technological processes, it is required to create a homogeneous mass consisting of several components. In some cases it is necessary to ensure that the contact of the reacting components is as complete and uniform throughout the entire volume. One of the main distinguishing elements of the design of a planetary (countercurrent) mixer is mixing stars, which rotate around the vertical shaft of the mixer and about its axis simultaneously.

The paper proposes a method for calculating the important characteristics of the planetary mixer – efficiency, productivity and power required for mixing. All of them depend on the speed of movement of the working body with mixing blades. Using the methods of classical mechanics using the instantaneous center of velocities, a formula is obtained for calculating the velocity at any point of the mixing blade. A model for determining the power for an elementary segment was compiled, and then the calculated dependence for the whole blade was obtained by the integration method. The calculations are carried out and the analysis of the obtained results is given. It is established that the speed of the blade in time varies according to a sinusoidal law.

The proposed method of calculating planetary mixers can be used to determine the efficiency, productivity and power spent on mixing in a wide range of changes in the structural and technological parameters of the unit.

Key words: planetary mixer, rotor, blade bone, the carrier, efficiency, trajectory, power, angular velocity.

Введение. Процессы перемешивания широко используются в химической технологии. Они предназначены для создания оптимальной поверхности реагирующих веществ, изменения

их физического состояния (растворение, кристаллизация), ускорения химических реакций и тепло-массообменных процессов, получения суспензий, эмульсий, паст [1]. Подобные функ-

ции процессы перемешивания выполняют не только в химической промышленности, но и в других отраслях: фармацевтической, пищевой промышленности, производстве строительных материалов. Разнообразии выполняемых функций, физического состояния перемешиваемых материалов повлекло за собой использование широкой гаммы смесительного оборудования. Несмотря на это, обобщающими параметрами, характеризующими качественные и количественные показатели работы этого оборудования, являются эффективность перемешивания, производительность смесителя и затраты энергии на реализацию этого процесса.

Основная часть. Эффективность работы смесителя, в частности лопастного, оценивается критерием λ , с^{-1} [2]:

$$\lambda = \frac{v \cdot S}{V}, \quad (1)$$

где v – средняя скорость лопасти, м/с; S – активная площадь лопасти, м^2 ; V – объем смесителя, м^3 .

В формуле (1) прослеживается четкая зависимость эффективности от скорости движения рабочего органа смесителя. Вместе с тем и затраты мощности на перемешивание также зависят от нее. В общем виде мощность [3]

$$N = F \cdot v, \quad (2)$$

где F – движущая сила, превышающая силу сопротивления смеси, Н.

Поскольку эффективность (1) – величина, обратная времени перемешивания, то скорость напрямую влияет на производительность смесителя. Таким образом, скорость движения рабочего органа является определяющим фактором, от которого зависят все указанные выше параметры.

Однако процесс перемешивания характеризуется еще тем, что чрезмерное увеличение скорости может привести к сепарации отдельных частиц – разделению их по размерам и плотности [2]. Для него важны не только значения максимально допустимой скорости, но в еще большей степени увеличение градиента скорости в соседних точках смесителя. Именно этот фактор становится определяющим на стадии диффузионного перемешивания [1].

Учитывая все отмеченные обстоятельства, мы пришли к выводу, что повысить эффективность можно путем придания лопастям планетарного движения.

Значительное увеличение скорости рабочего органа с планетарным движением указано нами при исследовании планетарных мельниц [4]. А вот увеличение ее градиента и максимальное перекрытие поверхности смесителя

движущимися лопастями (ликвидация застойных зон) будет рассмотрено в данной работе.

При перемещении статических лопастей, закрепленных на роторе, отдельные точки каждой из них движутся по окружности. При планетарном движении траектория характерных точек будет представлять эпициклоиды (внешняя обкатка) или гипоциклоиды (внутренняя обкатка) [5]. Длина каждой из этих линий примерно в 3–4 раза больше окружности.

Первый этап данной работы заключался в определении координат специфических точек лопастей и построении траектории их движения [6]. Причем анализировался рабочий орган с тремя лопастями, вовлеченными в планетарное движение. Анализируемые точки размещались по центру и краям каждой из них. В процессе исследований по аналогии с мельницами [4] изменялся геометрический критерий:

$$k = \frac{r_1}{r_2}, \quad (3)$$

где r_1 – радиус неподвижной поверхности, м; r_2 – радиус обкатываемого по ней приводного колеса, м.

На рис. 1 показаны траектории характерных точек за один оборот водила для геометрического критерия $k = 3$.

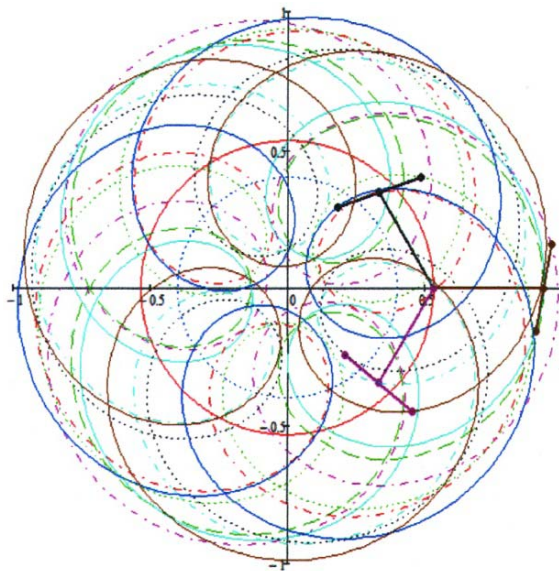


Рис. 1. Траектория движения характерных точек лопасти при $k = 3$

Видно, что равномерность перекрытия поверхности смесителя довольно высока. Для десяти оборотов она повышается, но не очень значительно. Это объясняется тем, что при геометрическом критерии, выражаемом целым числом ($k = 3$), траектории движения укладываются одна на одну.

Совсем другая картина наблюдается, когда геометрический критерий задается иррациональным числом [5], например, числом $\pi = 3,141592\dots$. В этом случае траектория каждого следующего оборота смещается относительно предыдущей (рис. 2). Естественно, что перемешивание в этом случае будет лучшим.

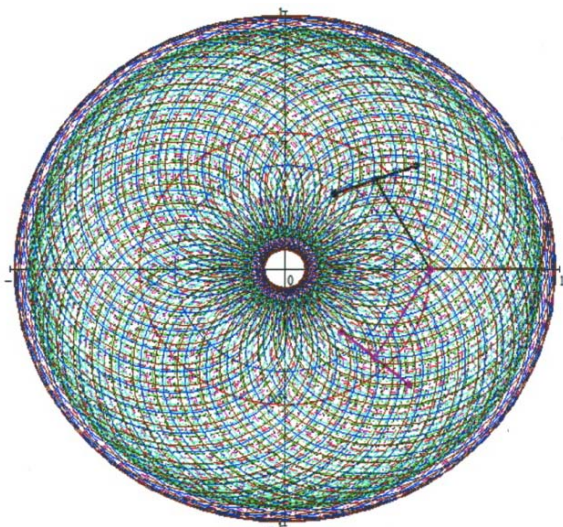


Рис. 2. Траектория движения характерных точек лопасти при $k = 3,14$

Возвращаясь к формулам (1) и (2), отметим, что важные численные параметры, характеризующие работу смесителя, зависят от скорости движения лопастей. Для ее определения рассмотрим расчетную схему (рис. 3).

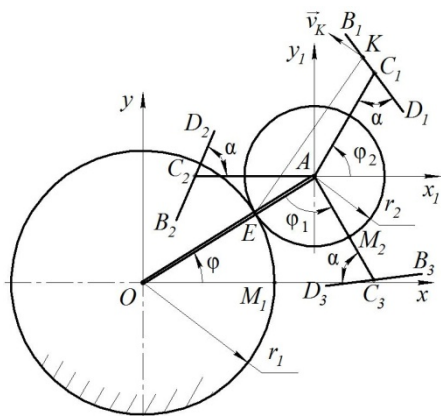


Рис. 3. Расчетная схема

Если предположить, что один перемешивающий орган содержит три лопасти, то каждая из них жестко скреплена с колесом стержнем AC . При этом за один цикл водила OA все лопасти совершают одинаковые движения. В этой связи расчет скорости, а затем и мощности можно выполнять для одной лопасти с последующим увеличением на их количество.

При известной угловой скорости водила ω в зафиксированном положении механизма $\varphi = \omega \cdot t$ определим скорость в произвольной точке K лопасти. Примем, что в начальный момент движения $\varphi = 0$, стержень AC_3 совпадал с осью Ox . После поворота водила на угол φ стержень AC_3 повернется по отношению к водилу на угол φ_1 . Тогда:

$$\cup EM_1 = \cup EM_2; \varphi \cdot r_1 = \varphi_1 \cdot r_2; \quad (4)$$

$$\varphi_1 = \varphi \cdot \frac{r_1}{r_2} = \varphi \cdot k.$$

Угол поворота колеса вместе с лопастями в абсолютном движении равен углу поворота вокруг мгновенного центра скоростей E . При этом:

$$\varphi \cdot OA = \varphi_2 \cdot EA; \varphi \cdot (r_1 + r_2) = \varphi_2 \cdot r_2;$$

$$\varphi_2 = \varphi \cdot \frac{r_1 + r_2}{r_2} = \varphi \cdot (k + 1). \quad (5)$$

Аналогичная связь будет между угловыми скоростями водила и колеса:

$$\omega_2 = \omega \cdot (k + 1). \quad (6)$$

С учетом этого скорость в точке K

$$v_K = \omega_2 \cdot l_{EK}, \quad (7)$$

где l_{EK} – длина линии EK .

Здесь и далее от обозначения отрезков (EK) перейдем к их длине (l_{EK}). Причем, поскольку рассматривается одна лопасть, то в буквенных обозначениях не будут использоваться цифровые индексы номеров лопастей.

С учетом этого по теореме косинусов для ΔAKC (рис. 4) находим длину l_{AK} :

$$l_{AK} = \sqrt{l_{AC}^2 + l_{CK}^2 - 2 \cdot l_{AC} \cdot l_{CK} \cdot \cos(\pi - \alpha)}, \quad (8)$$

или

$$l_{AK} = \sqrt{l_{AC}^2 + l_{CK}^2 - 2 \cdot l_{AC} \cdot l_{CK} \cdot \cos \alpha}. \quad (9)$$

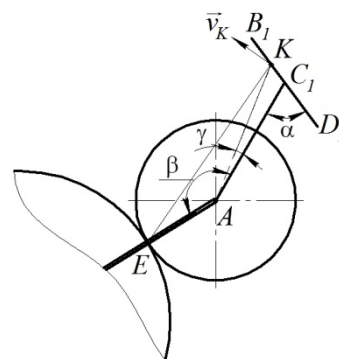


Рис. 4. Расчетная схема для нахождения l_{AK}

При неизменных l_{AC} и угле α длина l_{AK} зависит только от длины отрезка l_{CK} : $l_{AK} = f(l_{CK})$.

По теореме синусов для того же ΔAKC найдем угол γ :

$$\frac{l_{CK}}{\sin \gamma} = \frac{l_{AK}}{\sin(\pi - \alpha)}; \sin \gamma = \frac{l_{CK} \cdot \sin \alpha}{l_{AK}}; \quad (10)$$

$$\gamma = \arcsin \gamma.$$

Далее с другого треугольника ΔEAK находим искомую для формулы (7) величину

$$l_{EK} = \sqrt{l_{EA}^2 + l_{AK}^2 - 2 \cdot l_{EA} \cdot l_{AK} \cdot \cos(\beta - \gamma)}. \quad (11)$$

Угол β равен

$$\beta = \pi - (\varphi_2 - \varphi) = \pi - [\varphi \cdot (k + 1) - \varphi] = \pi - k \cdot \varphi. \quad (12)$$

В результате получаем

$$l_{EK} = \sqrt{l_{EA}^2 + l_{AK}^2 - 2 \cdot l_{EA} \cdot l_{AK} \cdot \cos(k \cdot \varphi)}. \quad (13)$$

Из формулы (13) видно, что l_{EK} является функцией двух переменных $l_{EK} = f(l_{AK}, \varphi)$. В свою очередь согласно (9) $l_{AK} = f(l_{CK})$. Получаем $l_{EK} = f(l_{CK}, \varphi)$.

Для упрощения дальнейших преобразований переменную l_{CK} обозначим через a_K : $l_{CK} = a_K$. По расчетной схеме (рис. 4) видно, что $l_{EA} = r_2$. Неизменную длину стержня l_{AC} обозначим $l_{AC} = l$.

После введения новых обозначений и преобразования формулы (13) для l_{EK} , а также с учетом формулы (6), уравнение (7) для расчета скорости лопасти в произвольной точке примет вид:

$$v_k = \omega(k + 1) \sqrt{r_2^2 + l^2 + a_K^2 + 2l \cdot a_K \cdot \cos \alpha + (2r_2 \sqrt{l^2 + a_K^2 + 2l \cdot a_K \cdot \cos \alpha}) \times \cos(k\varphi + \alpha)}. \quad (14)$$

Движущая сила, входящая в формулу (2) мощности, затрачиваемой на перемешивание, должна быть больше силы сопротивления перемешиваемой среды: $F \geq R$. В свою очередь сила сопротивления

$$R = \mu \cdot S, \quad (15)$$

где S – активная площадь, m^2 ; μ – коэффициент сопротивления среды, который зависит от физических свойств перемешиваемой среды и эквивалентен удельному давлению, оказываемому лопастью на смесь, Па.

Для экспериментального участка лопасти вблизи точки K шириной da_K мощность определяется по формуле

$$dN = v_k \cdot \mu \cdot h \cdot da_K, \quad (16)$$

где h – высота лопасти, м.

Мощность, затрачиваемая на перемещение одной лопастью

$$N = \mu \cdot h \int_{-a}^a v_k \cdot da_K, \quad (17)$$

где a – половина ширины лопасти, м.

Полная мощность смесителя – $N_\Sigma = N \cdot z$, где z – общее количество лопастей.

При фиксированных значениях угловой скорости водила $\omega = 1$ рад/с и геометрическом критерии $k = 3$ по формуле (14) произведем расчет и анализ изменения скорости по ширине лопасти за один полный оборот водила ($\varphi = 360^\circ$).

Результаты расчета представлены в виде трехмерной графической зависимости (рис. 5).

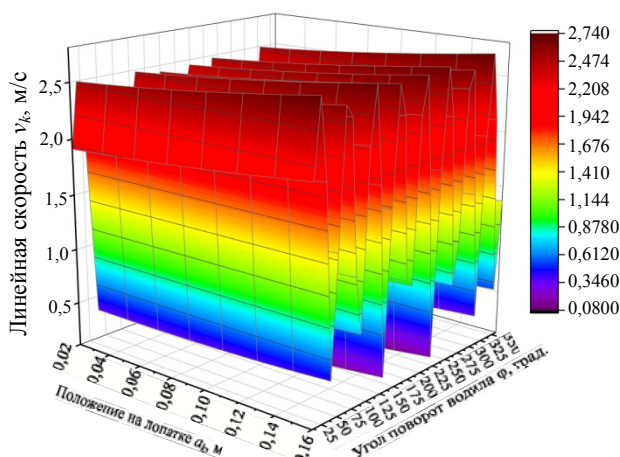


Рис. 5. Изменение скорости по ширине лопасти за один полный оборот водила

Из графика видно, что скорость v_k равномерно повышается с увеличением ширины лопасти (a_K). А вот в процессе вращения (угол φ) изменение скорости носит синусоидальный характер. Причем, экстремальные значения на соседних пиках графика разные. Максимальные значения скорости достигают $v_k = 2,74$ м/с. По такому же закону будет изменяться мощность для каждого элементарного участка (16).

Общая мощность для лопасти зависит, прежде всего, от угловой скорости рабочего органа. На рис. 6 представлена такая зависимость при коэффициенте сопротивления среды $\mu = 75$ кПа для целого значения геометрического критерия $k = 3$. Для сравнения здесь же показано изменение мощности лопасти при его иррациональной величине $k = 3,14$.

Расчет показал, что несмотря на пульсации скорости, мощность линейно повышается с увеличением угловой скорости рабочего органа. Переход к иррациональному геометрическому критерию сопровождается усложнением траектории движения рабочего органа (рис. 2), и, соответственно, повышением эффективности перемешива-

ния. Но одновременно увеличивается мощность, затрачиваемая на проведение этого процесса.

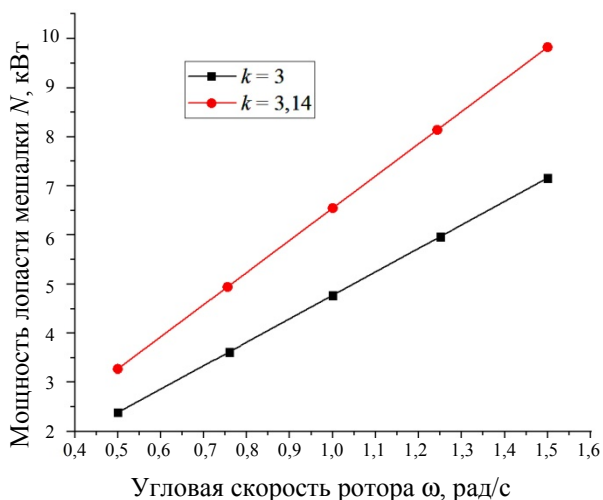


Рис. 6. Общая мощность для лопасти мешалки

Заключение. В работе предложена методика расчета таких важных характеристик планетарного смесителя, как эффективность, производительность и мощность, затрачиваемая на перемешивание. Все они зависят от скорости движения рабочего органа с перемешивающими лопастями. Методами классической механики с использованием мгновенного центра скоростей получена формула для расчета скорости в любой точке перемешивающей лопасти. Составлена модель определения мощности для элементарного участка, а затем методом интегрирования получена расчетная зависимость для всей лопасти. Проведены расчеты и дан анализ полученных результатов. Установлено, что скорость лопасти во времени изменяется по синусоидальному закону. Общая мощность с увеличением угловой скорости плавно возрастает.

Литература

1. Стренк Ф. Перемешивание и аппараты с мешалками. Л.: Химия, 1975. 384 с.
2. Бауман В. А., Клушанцев Б. В., Мартынов В. Д. Механическое оборудование предприятий строительных материалов, изделий и конструкций. М.: Машиностроение, 1981. 324 с.
3. Вайцяховіч П. Я., Францкевіч В. С., Грэбянчук П. С. Машыны і абсталяванне прадпрыемстваў будаўнічых матэрыялаў: вучэб. дапам. Мінск: БДТУ, 2018. 297 с.
4. Вайтехович П. Е. Интенсификация и моделирование процессов диспергирования в поле инерционных сил. Минск: БГТУ, 2008. 220 с.
5. Гусак А. А., Гусак Г. М., Бричикова Е. А. Справочник по высшей математике. Минск: ТетраСистемс, 1999. 638 с.
6. Вайтехович П. Е., Боровский Д. Н., Гапанюк Д. В. Кинематика рабочего органа планетарного смесителя // Химическая технология и техника: тезисы 83-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 4–15 февраля 2019 г. Минск: БГТУ, 2019. С. 41.

References

1. Strenk F. *Peremeshivaniye i apparaty s meshalkami* [Mixing and agitating machines]. Leningrad, Khimiya Publ., 1975. 384 p.
2. Bauman V. A., Klushantsev B. V., Martynov V. D. *Mekhanicheskoye oborudovaniye predpriyatiy stroitel'nykh materialov, izdeliy i konstruksiy* [Mechanical equipment of enterprises of building materials, products and structures]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 1981. 324 p.
3. Vaytekovich P. Ye., Franzkevich V. S., Grebyanchuk P. S. *Mashyny i abstalyavanne prapryemstvau budaunichykh materyyalau* [Machinery and equipment, building materials companies]. Minsk, BGTU Publ., 2018. 297 p.
4. Vaytekovich P. Ye. *Intensifikatsiya i modelirovaniye protsessov dispergirovaniya v pole inertsiionnykh sil* [Intensification and modeling of dispersion processes in the field of inertial forces]. Minsk, BGTU Publ., 2008. 220 p.
5. Gusak A. A., Gusak G. M., Brichikova E. A. *Spravochnik po vysshey matematike* [Handbook of higher mathematics]. Minsk, TetraSistems Publ., 1999. 638 p.
6. Vaytekovich P. Ye., Borovskiy D. N., Gapanyuk D. V. [Kinematics of the working body of the planetary mixer]. *Tezisy 83-y nauchno-tekhnicheskoy konferentsii professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov (s mezhdunarodnym uchastiyem) (Khimicheskaya tekhnologiya i tekhnika)* [Theses of the 83nd scientific and technical conference of the teaching staff, researchers and graduate students (with international participation) (Chemical technology and technology)]. Minsk, 2019, p. 41 (In Russian).

Информация об авторах

Вайтехович Петр Евгеньевич – доктор технических наук, доцент, доцент кафедры машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vpe51@mail.ru

Хвесько Геннадий Михайлович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры теоретической механики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tm@belstu.by

Боровский Денис Николаевич – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dzianis23@rambler.ru

Семененко Дмитрий Владимирович – кандидат технических наук, начальник отдела конструкторско-технологической подготовки проектов. Филиал «Научно-технический центр» ОАО «НПО Центр» (220018, г. Минск, ул. Шаранговича, 19, Республика Беларусь). E-mail: mticdbt@mail.ru

Information about the authors

Vaytekhovich Petr Evgen'yevich – DSc (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Machines and Apparatus for Chemical and Silicate Productions. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vpe51@mail.ru

Khves'ko Gennadiy Mikhaylovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Theoretical Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tm@belstu.by

Borovskiy Denis Nikolaevich – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Machines and Apparatus for Chemical and Silicate Productions. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dzianis23@rambler.ru

Semenenko Dmitriy Vladimirovich – PhD (Engineering), Head of the Department for Design and Technological Preparation of Projects. Branch “Research and Development Center” OJSC “NPO Center” (19, Sharangovich str., 220018, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mticdbt@mail.ru

Поступила 11.04.2019

УДК 547.7:666.186

А. И. Юсевич, Е. М. Осипенок, К. И. Трусов
Белорусский государственный технологический университет
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 2-ЗАМЕЩЕННЫХ ИМИДАЗОЛИНОВ
НА ОСНОВЕ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Разработан протокол синтеза 2-замещенных имидазолинов из метиловых эфиров жирных кислот и этилендиамина в открытой системе. Синтезированы с высоким выходом 2-алкенилимидазолины на основе жирных кислот рапсового масла. Изучена поверхностная активность солянокислых имидазолинов в водных растворах в диапазоне температур 20–60°C, определено изменение термодинамических функций системы в процессах мицеллообразования и адсорбции на поверхности вода – воздух. Изучено противокоррозионное действие полученных имидазолиновых продуктов по отношению к углеродистой стали в водно-солевых средах.

Ключевые слова: МЭЖК, этилендиамин, 2-гептадеценилимидазолин, катионное ПАВ, водный раствор, поверхностное натяжение, критическая концентрация мицеллообразования, работа адсорбции, ингибитор коррозии.

A. I. Usevich, K. M. Asipionak, K. I. Trusau
Belarusian State Technological University
SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 2-SUBSTITUTED IMIDAZOLINES
BASED ON FATTY ACID METHYL ESTERS

A protocol was developed for the synthesis of 2-substituted imidazolines from fatty acid methyl esters and ethylene diamine in an open system. 2-Alkenylimidazolines based on rapeseed oil fatty acids were synthesized with high yield. The imidazoline hydrochloride surface activity in aqueous solutions was studied in the temperature range of 20–60°C. Changes in the system thermodynamic functions during the micelle formation and adsorption on the water – air surface were determined. The anticorrosive effect of the obtained imidazoline products in relation to carbon steel in water-salt media was investigated.

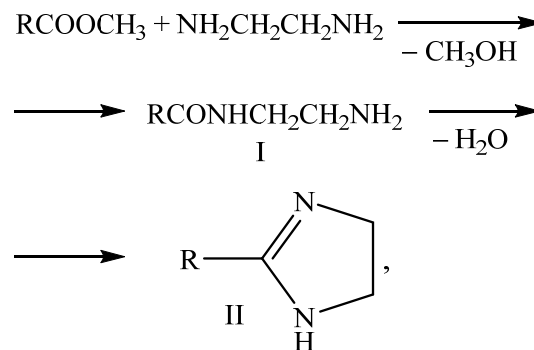
Key words: FAME, ethylene diamine, 2-heptadecenyliimidazoline, cationic surfactant, water solution, surface tension, critical concentration for micelle formation, work of adsorption, corrosion inhibitor.

Введение. Замещенные имидазолины дифильного строения составляют важный класс поверхностно-активных веществ, находящих применение в качестве активной основы шампуней и технических моющих средств, присадок к смазочным маслам, деэмульгаторов нефти и эмульгаторов битумов, текстильно-вспомогательных веществ, а также ингибиторов коррозии сталей в водно-углеводородных средах, поэтому повышенное внимание исследователей к этим соединениям не случайно [1–3].

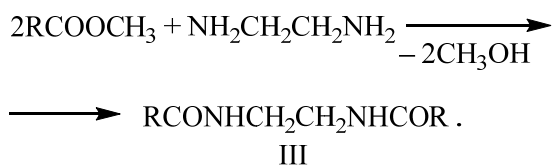
2-Алкил-2-имидазолины, получаемые по реакции жирных кислот с этилендиамином, являются удобными субстратами для синтеза широкого спектра катионных и амфолитных ПАВ – N-замещенных функциональных производных имидазолина. Однако в ряде случаев экономически целесообразно использовать в качестве исходных веществ не свободные карбоновые кислоты, а их производные, например, сложные эфиры. Так, в Республике Беларусь имеются избыточные мощности по производству биодизеля из рапсового масла, и стоит задача их переадресации под выпуск другой востребованной продукции. В этой связи пред-

ставляет интерес разработка приемлемого для промышленных условий протокола синтеза 2-замещенных имидазолинов из метиловых эфиров жирных кислот и этилендиамина, а также изучение коллоидно-химических и противокоррозионных свойств полученных продуктов.

Основная часть. В качестве исходных веществ использовали метиловые эфиры жирных кислот производства ОАО «Гродно Азот» (табл. 1) и этилендиамин квалификации «ч.д.а.». Синтез 2-замещенных имидазолинов (II) осуществляли через промежуточную стадию аминокамидов (I) по схеме:



где R – углеводородные радикалы жирных кислот. Этилендиамин применяли в избытке для подавления побочной реакции образования диамидов (III):



За ходом процесса следили по инфракрасным спектрам реакционной смеси, которые снимали на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1202, нанося пробы на кристалл бромида калия. На спектрах отслеживали следующие полосы: 3355 и 3285 см⁻¹ – ассиметричные и симметричные валентные колебания NH₂ в первичных аминах; 3300 см⁻¹ – валентные колебания N–H во вторичных амидах (проявляются вместе с полосой при 3070–3080 см⁻¹ средней интенсивности); 3200 см⁻¹ – валентные колебания N–H в имидазолине (3090 см⁻¹ – в катионе имидазолиния); 1743 см⁻¹ – валентные колебания C=O сложноэфирной группы; 1640 см⁻¹ – валентные колебания C=O амидной группы; 1612 см⁻¹ – валентные колебания C=N в цикле (1603 см⁻¹ – в катионе имидазолиния); 1560 см⁻¹ – деформационные колебания N–H вторичной амидной группы.

В трехгорлую колбу, снабженную термометром, мешалкой и ловушкой Дина – Старка с обратным холодильником, загружали 18 г (0,3 моль) этилендиамина и 30 г (~0,1 моль) МЭЖК. Реакционную смесь нагревали до 115–117°C, не допуская интенсивного кипения и перегонки этилендиамина. Метиловый спирт, выделяющийся по реакции амидирования, собирали в ловушке. Спустя 1 ч от начала нагрева в реакционной смеси оставались непрореагировавшие сложноэфирные группы (рис. 1, а), поэтому нагрев продолжали еще 2 ч до практически полного их исчерпания. После отгонки избытка этилендиамина в колбе остался аминокамид (рис. 1, б).

Для циклизации аминокамида его нагревали до 160°C и выдерживали при этой температуре в течение 2 ч, собирая реакционную воду в ловушку. По прошествии указанного времени на ИК-спектре реакционной смеси наряду с амидными полосами были идентифицированы пики имидазолина относительно небольшой интенсивности (рис. 1, в). Для ускорения циклизации температуру реакционной смеси повысили до 220°C, что сопровождалось усилением отгонки низкомолекулярных продуктов в ловушку и увеличением интенсивности имидазолиновых полос на спектре. Через 2 ч реакция практически прекратилась, при этом из спектра реакционной смеси исчезла полоса первичной аминогруппы аминокамида при 3355 см⁻¹, но остались интен-

сивные амидные полосы (рис. 1, з). В ловушечном продукте был обнаружен этилендиамин.

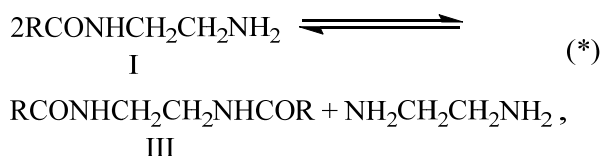
Таблица 1

Характеристика метиловых эфиров жирных кислот рапсового масла [4]

Показатель	Значение
Массовая доля метиловых эфиров, %, не менее	96,5
Состав жирных кислот*, мол. %:	
пальмитиновая	5,3
стеариновая	2,0
олеиновая	61,2
линолевая	19,2
линоленовая	7,9
арахиновая	0,6
эйкозеновые	2,3
бегеновая	0,2
эруковая	1,3
Средняя молекулярная масса	296
Плотность при 20°C, кг/м ³	879
Содержание серы, мг/кг, не более	10
Содержание воды, мг/кг, не более	500
Содержание механических примесей, мг/кг, не более	24
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,50
Йодное число, г I ₂ /100 г, не более	120
Массовая доля метанола, %, не более	0,20
Массовая доля моноглицеридов, %, не более	0,80
Массовая доля диглицеридов, %, не более	0,20
Массовая доля триглицеридов, %, не более	0,20
Массовая доля свободного глицерина, %, не более	0,02
Массовая доля общего глицерина, %, не более	0,25
Массовая доля сульфатной золы, %, не более	0,02
Содержание фосфора, мг/кг, не более	4

Примечание. *Газожидкостная хроматография: НР 4890D, пламенно-ионизационный детектор, капиллярная колонка НР-1ppowax (30 м × 0,32 мм × 0,5 мкм), гелий.

На основании полученных данных был сделан вывод, что наряду с циклизацией аминокамида (I) протекает обратимая реакция образования диамида (III):



равновесие которой смещено вправо в силу летучести этилендиамина в условиях синтеза. Это обстоятельство накладывает термодинамические ограничения на максимальный выход имидазолина, увеличению которого, очевидно, будет способствовать повышение давления в системе.

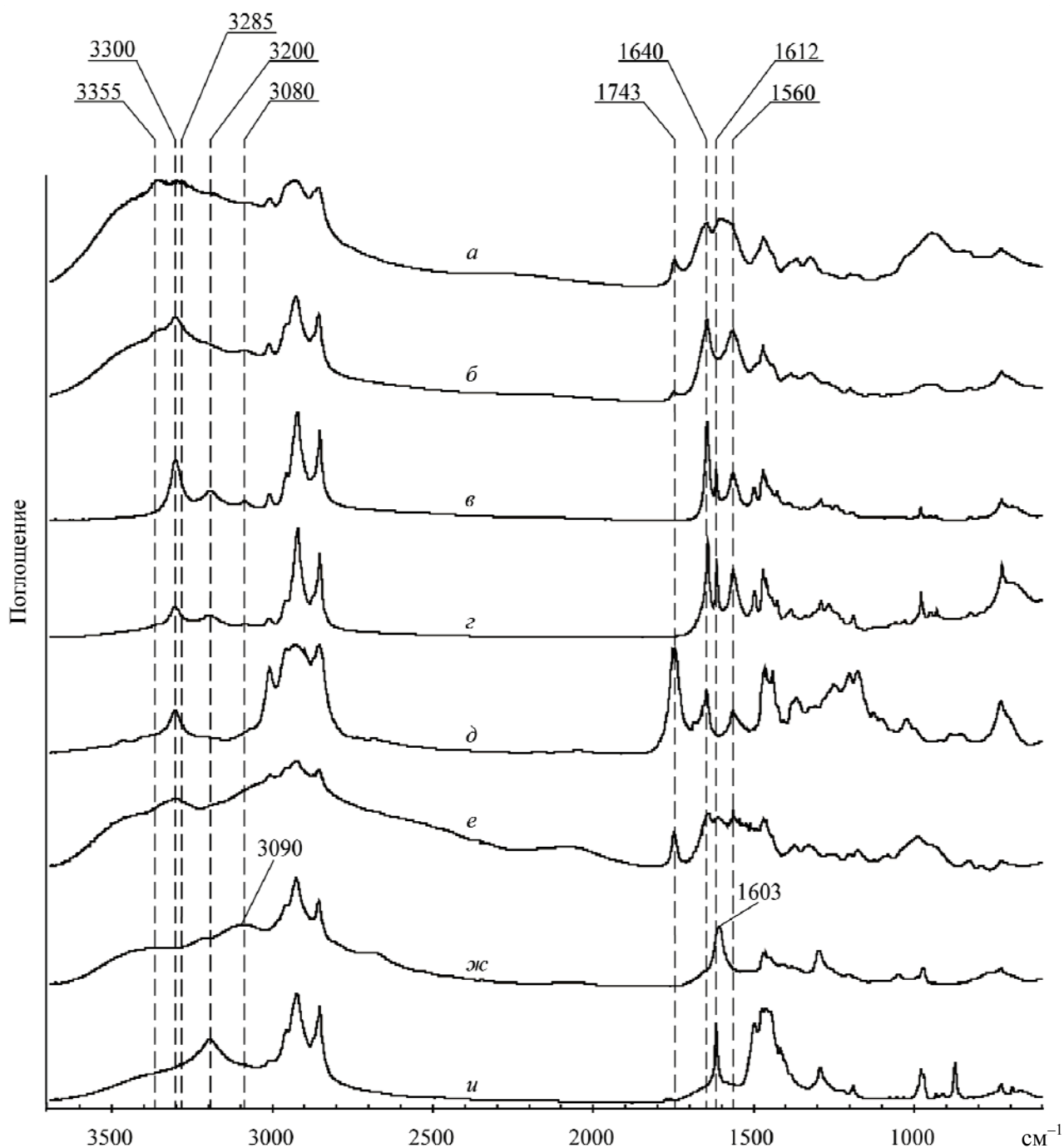
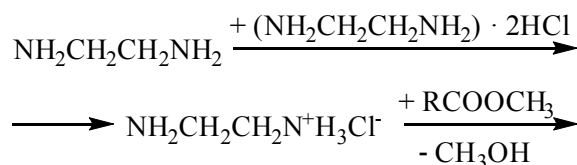


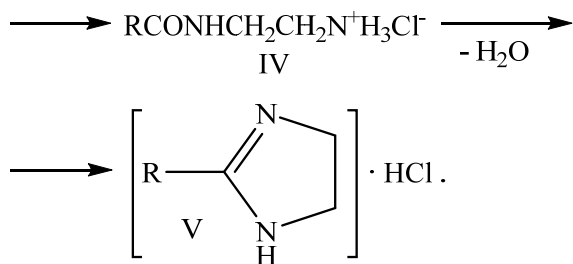
Рис. 1. Инфракрасные спектры:
a–e – реакционных смесей (пояснения см. в тексте);
жс – гидрохлорида 2-гептадеценимидазолина;
и – свободного 2-гептадеценимидазолина

Для подавления побочной реакции (*) без увеличения давления было решено использовать в качестве амидирующего агента смесь этилендиамина и его дигидрохлорида.

Последний в условиях синтеза должен способствовать образованию гидрохлорида аминоамида (IV), не активного в амидировании, но

дающего при циклизации имидазолин в солянокислой форме (V):





7,2 г (0,12 моль) этилендиамина и 8,0 г (0,06 моль) дигидрохлорида этилендиамина перемешивали в трехгорлой колбе при 80–90°C в течение 30 мин, затем к смеси добавляли через капельную воронку 18 г (~0,06 моль) МЭЖК, нагревали до 115–117°C и выдерживали в течение 3 ч, как и в предыдущем синтезе. Однако по прошествии указанного времени содержание сложноэфирных групп в реакционной смеси было все еще велико (рис. 1, д), т. е. в присутствии хлористого водорода амидирование существенно тормозится даже при стехиометрическом избытке свободных аминогрупп.

Для ускорения реакции температуру в колбе подняли до 160°C, предварительно отогнав избыточный этилендиамин. Спустя 2 ч в ловушке собралось заметное количество метанола и воды, при этом на спектре реакционной смеси наряду с амидными пиками была зафиксирована полоса C=N имидазолина, а интенсивность полосы C=O МЭЖК значительно уменьшилась (рис. 1, е). Поэтому далее температуру постепенно повышали, отгоняя летучие побочные продукты. Через 4 ч при достижении 290°C остаток в колбе, судя по ИК-спектру (рис. 1, ж), состоял преимущественно из целевого имидазолина в солянокислой форме (V). После охлаждения продукт представлял собой темно-коричневое мазеподобное вещество, хорошо растворимое в воде. В таком виде его использовали для изучения поверхностно-активных и противокоррозионных свойств. Свободный имидазолин (II) получали в виде твердого молочно-белого вещества путем подщелачивания водного раствора продукта реакции, фильтрация и сушки выделившегося осадка. Выход имидазолина составил 79,1%. Его инфракрасный спектр (рис. 1, и) показал хорошее совпадение с библиотечным спектром 2-гептадецил-2-имидазолина [5].

Учитывая сложный состав и преимущественно ненасыщенный характер исходных МЭЖК (табл. 1), полученный продукт, фактически представляющий собой смесь веществ, условно назвали 2-гептадецилимидазолином.

Поверхностно-активные свойства солянокислого 2-гептадецилимидазолина изучали путем построения изотерм поверхностного натяжения его водных растворов при температурах 20, 40 и 60°C (рис. 2). Поверхностное натя-

жение измеряли сталагмометрическим методом [6]. Конструкция сталагмометра, герметично соединенного с емкостью для испытуемого раствора, позволяла проводить измерения в водяном термостате, в котором поддерживалась заданная температура с точностью ±0,01°C. Плотности водных растворов ПАВ, необходимые для расчета поверхностного натяжения, измеряли пикнометрически.

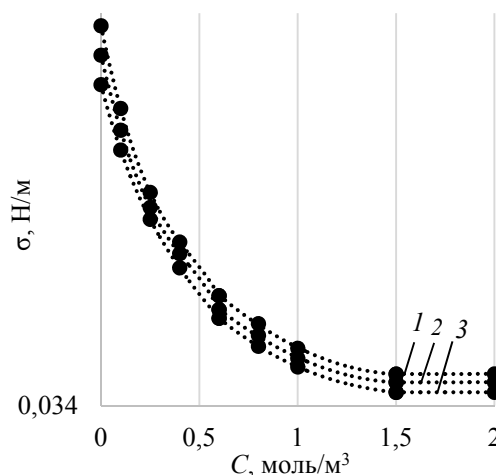


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов 2-гептадецилимидазолина: 1 – 20°C; 2 – 40°C; 3 – 60°C.

Как видно из графиков, приведенных на рис. 2, синтезированное ПАВ позволяет снизить поверхностное натяжение воды в ~1,9 раза. При этом поверхностное натяжение растворов мало и практически линейно зависит от температуры во всем диапазоне концентраций ПАВ. Отсюда следует, что выбранный для измерений температурный интервал лежит выше точки Крафта, и выход изотерм на плато с ростом концентрации ПАВ обусловлен образованием мицелл в растворе. Это позволило рассчитать характеристики мицеллообразования: критические концентрации (ККМ), значения стандартной энергии Гиббса (ΔG_M), средние энтальпию (ΔH_M) и энтропию (ΔS_M) в исследованном диапазоне температур (табл. 2) по методикам, описанным в [6].

Как следует из данных, представленных в табл. 2, ККМ и энергия Гиббса слабо зависят от температуры. При этом образование мицелл сопровождается выделением тепла и ростом энтропии системы, т. е. оба термодинамических фактора действуют одинаково и обуславливают отрицательное изменение свободной энергии. Однако основным фактором, приводящим к стабилизации мицелл, являются гидрофобные взаимодействия, которые имеют энтропийную природу.

Таблица 2

**Параметры мицеллообразования
2-гептадеценилимидазолина гидрохлорида
в водных растворах**

$t, ^\circ\text{C}$	ККМ, моль/м ³	$\Delta G_M,$ кДж/моль	$\Delta H_M,$ Дж/моль	$\Delta S_M,$ Дж/моль·К
20	1,29	-26,0	-121,9	88,3
40	1,30	-27,7		
60	1,31	-29,5		

На основе полученных экспериментальных зависимостей поверхностного натяжения от концентрации ПАВ были рассчитаны изотермы адсорбции (рис. 3) по уравнению Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC},$$

где Γ – поверхностная концентрация ПАВ, моль/м²; C – концентрация ПАВ в объеме фазы, моль/м³; σ – поверхностное натяжение, Н/м; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Начальные участки изотерм адсорбции были аппроксимированы уравнением Лэнгмюра:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{\alpha}{\Gamma_m} + \frac{C}{\Gamma_m},$$

где Γ_m – предельная адсорбция, моль/м²; α – постоянная, физический смысл которой – равновесная концентрация ПАВ в объеме фазы в момент заполнения монослоя на межфазной поверхности, моль/м³. Параметры уравнения приведены в табл. 3. Они позволили рассчитать константы адсорбционного равновесия (K):

$$K = \frac{\Gamma_m}{\delta\alpha},$$

а также посадочные площадки молекул ПАВ на поверхности раздела вода – воздух (S_m):

$$S_m = \frac{1}{\Gamma_m N_A},$$

где δ – толщина поверхностного слоя, м ($\delta = 1$ нм [6]); N_A – число Авогадро.

По найденным константам равновесия были рассчитаны значения работы адсорбции (W):

$$W = RT \ln(K).$$

Энтальпию (ΔH) и энтропию (ΔS) адсорбции вычислили путем аппроксимации температурной зависимости работы адсорбции уравнением

$$W = T\Delta S - \Delta H.$$

Как видно из приведенных в табл. 3 данных, влияние температуры на равновесные параметры адсорбции 2-гептадеценилимидазолина относительно невелико. Однако интересно, что при уменьшающейся константе адсорбционного равновесия с ростом температуры увеличивается работа адсорбции. Объяснить это можно одновременным влиянием энтальпийного и энтропийного фактора. Адсорбция – процесс экзотермический и обратимый, поэтому увеличение температуры приводит к смещению равновесия в сторону десорбции и уменьшению константы равновесия. В то же время в системе вода – воздух работа адсорбции обусловлена преимущественно разностью энергий алифатической цепи ПАВ в воде и поверхностном слое, т. е. определяется гидрофобными взаимодействиями, как и в случае мицеллообразования. При перемещении молекулы ПАВ из объема раствора на поверхность энтропия системы увеличивается ($\Delta S > 0$), поэтому растет работа адсорбции (уменьшается свободная поверхностная энергия) с увеличением температуры.

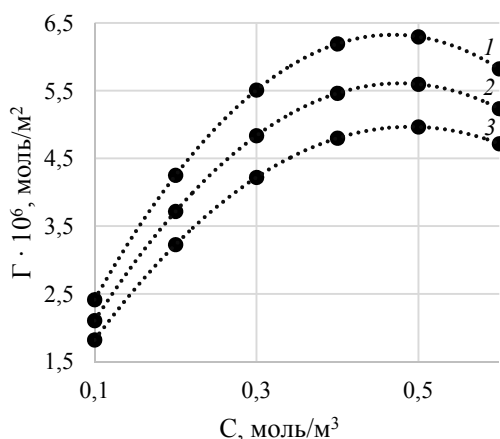


Рис. 3. Изотермы адсорбции 2-гептадеценилимидазолина в системе вода – воздух:
1 – 20°C; 2 – 40°C; 3 – 60°C.

Таблица 3

Параметры адсорбции 2-гептадеценилимидазолина в системе вода – воздух

$t, ^\circ\text{C}$	$\Gamma_m \cdot 10^5,$ моль/м ²	$\alpha,$ моль/м ³	K	$S_m \cdot 10^{18},$ м ²	$W,$ кДж/моль	$W_C^*,$ кДж/моль	$\Delta H,$ Дж/моль	$\Delta S,$ Дж/моль·К
20	1,54	0,53	28 886,6	0,11	25,0	1,47	-6002,8	65,0
40	1,38	0,55	25 053,6	0,12	26,4	1,55		
60	1,24	0,58	21 499,0	0,13	27,6	1,62		

Примечание. *Работа адсорбции в расчете на один атом углерода алифатической цепи молекулы ПАВ.

На работу адсорбции влияет в некоторой степени и взаимодействие полярной группы молекулы ПАВ с молекулами воды. Согласно Лэнгмюру, при низких концентрациях (на начальном участке изотермы) работа адсорбции, приходящаяся на одну метиленовую группу гидрофобной части молекулы, составляет 3 кДж/моль. Однако в случае коллоидных ПАВ, обладающих сильно полярной группой, не вся алифатическая цепь переходит из водной фазы в поверхностный слой, составленный из углеводородных цепей. Часть цепи втянута в водную фазу, из-за чего работа адсорбции понижается. Именно по этой причине 2-гептадецилимидазолин имеет на ~50% более низкие значения W_c (табл. 3). При этом с ростом температуры работа адсорбции увеличивается, т. к. ослабевают водородные связи и ориентационные взаимодействия между молекулами воды и полярными группами ПАВ.

Противокоррозионное действие 2-гептадецилимидазолина по отношению к стали Ст3 в водно-солевых средах (табл. 4) изучали гравиметрическим методом по ГОСТ 9.502-82. Раствор 2 дополнительно насыщали сероводородом. Испытуемый ингибитор коррозии вводили в растворы в количестве 0,3 моль/м³. Время выдержки стальных образцов в коррозионной среде составляло 16 ч. Результаты испытаний приведены в табл. 5.

Таблица 4

Составы модельных растворов для испытания ингибитора коррозии

Компонент	Концентрация, мг/л	
	Раствор 1 (ГОСТ 9.506-87)	Раствор 2 (ГОСТ 9.502-82)
CaCl ₂	17200	237
MgCl ₂	8000	–
NaCl	163 000	914
Ca(HSO ₄) ₂	120	–
MgSO ₄	–	250
Na ₂ SO ₄	–	1924
NaHCO ₃	–	361
H ₂ S	–	+

Литература

1. Experimental and QSAR study on the surface activities of alkyl imidazoline surfactants / Xiangjun Kong [et al.] // Journal of molecular structure. 2018. No. 1156. P. 164–171.
2. Разработка технологии получения имидазолинов – ингибиторов коррозии / А. Д. Бадикова [и др.] // Нефтехимия. 2016. № 4(56). С. 419–424.
3. Синтез производных имидазолинов на основе синтетических нефтяных кислот и их влияние на микробиологическую коррозию / В. М. Аббасов [и др.] // Практика противокоррозионной защиты. 2018. № 1(87). С. 17–23.
4. Метиловые эфиры жирных кислот ОАО «Гродно Азот» // Портал информационной поддержки экспорта Export.by [Электронный ресурс]. URL: <https://export.by/product/25186> (дата обращения: 11.04.2019).
5. 2-n-Heptadecyl-2-imidazoline // Guidechem [Электронный ресурс]. URL: <http://imgen1.guidechem.com/img/tupu/new/1495512266871094.png> (дата обращения: 11.04.2019).
6. Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Файнгольд С. И. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение. Л.: Химия, 1988. 200 с.

Таблица 5

Результаты испытания ингибитора коррозии

Коррозионная среда	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)		Защитный эффект, %
	Без ингибитора	С ингибитором	
Раствор 1	0,638	0,083	86,9
Раствор 2	0,583	0,083	85,7

Как видно из табл. 5, 2-гептадецилимидазолин обеспечивает достаточно высокую степень коррозионной защиты углеродистой стали в концентрированных и разбавленных водно-солевых растворах, а также в присутствии сероводорода.

Закключение. Синтез 2-замещенных имидазолинов из метиловых эфиров жирных кислот и этилендиамина осложнен побочной реакцией образования этилендиамида карбоновых кислот на стадии циклизации промежуточного продукта – аминоксамида. Подавить побочную реакцию можно, заменив часть этилендиамина его дигидрохлоридом.

При этом несколько снижается скорость первой стадии – амидирования сложных эфиров, однако достигается высокий выход целевого продукта, который получается сразу в солянокислой форме, пригодной для дальнейшего использования без дополнительного выделения и очистки.

Синтезированный из метиловых эфиров жирных кислот рапсового масла 2-гептадецилимидазолин в форме гидрохлорида хорошо растворим в воде, проявляет высокую поверхностную активность в водных растворах и относится к коллоидным катионным ПАВ. Он может применяться в качестве ингибитора коррозии углеродистых сталей, а также служить исходным веществом для синтеза N-замещенных имидазолиновых ПАВ разнообразного применения.

References

1. Xiangjun Kong, Chengduo Qian, Weiyu Fan, Zupei Liang Experimental and QSAR study on the surface activities of alkyl imidazoline surfactants. *Journal of molecular structure*, 2018, no. 1156, pp. 164–171.
2. Badikova A., Galyautdinova A., Kashaeva S., Kudasheva F., Zadkin M., Mortikov E. Development of technology for imidazolines – corrosion inhibitors. *Neftekhimiya* [Petroleum chemistry], 2016, vol. 56, no. 4, pp. 419–424. DOI: 10.7868/S0028242116040031 (In Russian).
3. Abbasov V., Mamedbeyli E., Agamalieva D., Efendiyeva L., Mamedova N., Agazade E., Agamaliev Z. Synthesis of imidazoline derivatives based on synthetic petroleum acid and their effect on microbiological corrosion. *Praktika protivokorroziionnoy zashchity* [Practice corrosion protection], 2018, no. 1, pp. 17–23 (In Russian).
4. *Metilovyye efiry zhirnykh kislot OAO "Grodno Azot"* [Fatty acid methyl ester of JSC "Grodno Azot"]. Available at: <https://export.by/product/25186> (accessed 11.04.2019).
5. Guidechem [2-n-Heptadecyl-2-imidazoline]. Available at: <http://imgen1.guidechem.com/img/tupu/new/1495512266871094.png> (accessed 11.04.2019).
6. Abramzon A., Zajchenko L., Fajngold S. *Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva. Sintez, analiz, svoystva, primeneniye* [Surfactants. Synthesis, analysis, properties, application.]. Leningrad, Khimiya Publ., 1988. 200 p.

Информация об авторах

Юсевич Андрей Иосифович – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: yusevich@belstu.by, usevich@mail.ru

Осипенок Екатерина Михайловна – инженер кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ekaterinaosipenok@gmail.com

Трусов Кирилл Игоревич – аспирант кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: trusov2269@gmail.com

Information about the authors

Usevich Andrew Iosifovich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Head of the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yusevich@belstu.by, usevich@mail.ru

Asipionak Katsiaryna Mihajlovna – Engineer, the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ekaterinaosipenok@gmail.com

Trusau Kiryl Igorevich – Post-graduate student, the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: trusov2269@gmail.com

Поступила 11.04.2019

УДК 621.793:620.197

В. Г. Матыс, В. А. Ащуйко, Л. Н. Новикова
Белорусский государственный технологический университет

**КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ЦИНКЕ,
ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ МОЛИБДАТ-ФОСФАТНЫХ РАСТВОРОВ
С ДОБАВКАМИ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Цель работы – разработка экологически безопасной бесхромовой технологии пассивации гальванических цинковых покрытий. Пассивация гальванических цинковых покрытий проводилась из растворов на основе малотоксичных соединений молибдена и фосфора. Влияние добавок ионов Ni^{2+} , Co^{2+} и Mn^{2+} в раствор пассивации на защитно-декоративные свойства получаемых конверсионных покрытий изучено методом капли и электрохимическим методом линейной вольтамперометрии в 3%-ном растворе NaCl. Полученные покрытия были равномерными, окраска варьировалась от бесцветной до золотисто-желтой. Введение ионов Ni^{2+} в молибдат-фосфатный раствор пассивации приводит к возрастанию блокирующих свойств получаемых покрытий, но при этом плотности токов коррозии возрастают. Добавки ионов Co^{2+} приводят к возрастанию блокирующих свойств покрытий примерно на 30% и к снижению плотности тока коррозии на 20%. Положительное действие добавок ионов Mn^{2+} на защитные свойства конверсионных покрытий проявлялось только при малой концентрации. Противоречивый характер действия добавок исследованных ионов переходных металлов на защитные свойства получаемых конверсионных покрытий объясняется протеканием реакций восстановления и гидролиза ионов переходных металлов, а также окислением соединений Mn(II) в Mn(IV).

Ключевые слова: цинк, молибдат, пассивация, конверсионное покрытие, переходный металл.

V. G. Matys, V. A. Ashuyko, L. N. Novikova
Belarusian State Technological University

**CONVERSION COATINGS ON ZINC,
PREPARED FROM MOLYBDENUM-PHOSPHATE SOLUTIONS
WITH ADDITIVES OF TRANSIENT METALS IONS**

The purpose of the work is development of ecologically safe chromium free technology for passivation of galvanized steels. Passivation of galvanized steels was carried out from solutions based on non-toxic compounds of molybdenum and phosphorus. Effect of ion additives Ni^{2+} , Co^{2+} and Mn^{2+} in the passivation solution on the protective and decorative properties of the obtained conversion coatings are studied by the method of drop and electrochemical method of linear voltammetry in a 3% solution NaCl. The prepared coatings were uniform, the color varied from colorless to golden yellow. Additives of Ni^{2+} ions in the molybdenum-phosphate passivation solution leads to an increase in blocking properties of the prepared coatings, but at the same time corrosion current densities are raised. Additives of Co^{2+} ions increases the blocking properties of the coatings by about 30% and reduces the corrosion current densities by 20%. Positive effect of additives of Mn^{2+} ions on the protective properties of conversion coatings was observed only at a low concentration. The opposing character of the influence of the additives of the studied ions of transient metals on the protective properties of the obtained conversion coatings is explained by the reaction of reduction and hydrolysis of transient metal ions, as well as the oxidation of compounds Mn(II) to the Mn(IV).

Key words: zinc, molybdate, vanadate, passivation, conversion coating, transition metal.

Введение. Для предохранения от коррозии оцинкованные изделия подвергают химической обработке погружением в пассивирующий раствор, в результате чего на поверхности цинка формируется тонкое конверсионное покрытие оксидно-солевой природы, в состав которого входит как цинк, так и активные компоненты раствора. Такая обработка цинковых покрытий существенно повышает их стойкость в атмосфере высокой влажности и придает им необ-

ходимые декоративные свойства. Эта операция стала уже давно обязательной в технологии гальванического цинкования.

Защитное действие покрытий обусловлено как блокированием поверхности цинка от агрессивной среды нерастворимой оксидно-солевой пленкой, так и вследствие более тонкого электрохимического адсорбционного механизма пассивации.

Традиционно для пассивации используют растворы на основе хроматов, которые позво-

ляют получать наиболее коррозионностойкие конверсионные покрытия, придающие поверхности декоративный вид. В технологии гальванического цинкования обработка такими растворами называлась хроматированием. Однако соединения шестивалентного хрома, относящиеся к 1-му классу опасности, являются сильными канцерогенами, и с начала 2000-х гг. в странах Европы, США и Японии введен запрет на использование таких соединений в покрытиях деталей в автомобилестроении, а затем и в электронике. К настоящему времени в данных странах в технологии гальванического цинкования используют растворы на основе трехвалентного хрома. Однако при некоторых условиях возможно окисление трехвалентного хрома в шестивалентный, поэтому желательно иметь растворы, не содержащие вообще соединений хрома. Таким образом задачи разработки растворов пассивации цинковых покрытий на основе экологически безопасных соединений являются актуальными.

В качестве альтернативы хроматам можно использовать молибдаты [1, 2]. Но молибдатные конверсионные покрытия на цинке значительно уступают по защитной способности хроматным конверсионным покрытиям [3]. Недостаточная коррозионная стойкость молибдатных конверсионных покрытий по сравнению с хроматными связана как с низкими блокирующими свойствами образующихся в молибдатных растворах оксидно-солевых пленок, так и с более низкими ингибирующими свойствами молибдат-ионов вследствие их более слабых окислительных свойств по сравнению с хромат-ионами [4]. Для повышения коррозионной стойкости получаемых покрытий в растворе пассивации вводят фосфаты [3, 5].

В начале 90-х гг. были разработаны технологии пассивации гальванических цинковых покрытий на основе молибдатов и фосфатов под марками Molyphos 66 и Molyphos 33 [3, 6, 7], отличающихся относительным содержанием в растворе Mo и P. В растворах Molyphos 66 молярное отношение Mo/P составляет 0,66, а в растворах Molyphos 33 – 0,33. Однако даже в молибдат-фосфатных растворах конверсионные покрытия получаются недостаточно стойкими, особенно в отношении испытаний в камере солевого тумана. Видимо поэтому технологии Molyphos не получили распространения в практике гальванического цинкования.

Тем не менее исследования молибдат-фосфатных конверсионных покрытий на цинке продолжают [8, 9, 18–25, 10–17]. Так в патенте [8] утверждается, что использование добавок фторида церия или амино- или гидроксокарбоновых кислот в стандартном растворе

Molyphos 66 приводит к получению покрытий, выдерживающих более 300 ч в камере солевого тумана. Также значительное повышение коррозионной стойкости покрытий достигается при добавлении в молибдатный раствор пассивации соединений кремния либо в форме силикатов [14, 20], либо в форме алкоксисилана [14].

Целью данной работы было повышение защитных свойств конверсионных покрытий, получаемых из молибдат-фосфатных растворов на гальваническом цинке. Для этого в молибдат-фосфатные растворы вводились добавки ионов переходных металлов Co^{2+} , Ni^{2+} и Mn^{2+} и изучались защитные свойства получаемых конверсионных покрытий. Ранее [26] нами было показано, что введение в ванадатный раствор пассивации цинка ионов переходных металлов может увеличить защитные свойства покрытий в 2 раза.

Основная часть. В качестве объектов исследования использовалась углеродистая сталь марки 08 кп. Образцы стали представляли собой приблизительно квадратные пластинки размером 2×2 см и толщиной 0,8 мм. Поверхность образцов перед осаждением цинковых покрытий зачищалась последовательно мелкозернистой наждачной бумагой P240, P600 и P1500. Затем образцы обезжиривались в ацетоне и промывались дистиллированной водой. Непосредственно перед цинкованием проводилась активация поверхности стали погружением на 0,5–1 мин в раствор H_2SO_4 (90 г/л).

Гальваническое осаждение цинка производилось из аммиакатно-хлоридного электролита цинкования с блескообразующими добавками Zylite 290 («Atotech», «Химметалтрейд», Беларусь). Толщина осаждаемого цинка составляла 9 мкм. Осаждение велось при комнатной температуре при плотности тока 2 А/дм^2 .

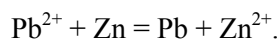
После цинкования выполнялось осветление полученного цинкового покрытия погружением образцов в раствор HNO_3 (25 г/л) на 10–20 с. Сразу же после осветления проводилась пассивация цинкового покрытия в исследуемых растворах пассивации. После каждой операции (активации, цинкования, осветления, пассивации) образцы промывались ~1 мин в проточной водопроводной воде и затем ополаскивались в дистиллированной воде в течение ~15–20 с.

Получение конверсионного покрытия проводилось при комнатной температуре (~18°C) погружением образцов в раствор пассивации. Время выдержки составляло 1 мин. В качестве базового раствора для пассивации использовался молибдат-фосфатный раствор, в котором соотношение Mo/P варьировалось от 0,33 до 1: 50 (100, 150) mM $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 150 \text{ mM H}_3\text{PO}_4$. Добавки ионов переходных металлов вводились в виде сульфатов Ni^{2+} , Co^{2+} или Mn^{2+} с концентрацией 1 или

10 мМ. Кислотность всех растворов доводилась до $\text{pH} \approx 2$ добавлением H_2SO_4 . Для приготовления всех растворов использовались реактивы марки «хч» или «чда».

Защитные свойства полученных покрытий на гальванически оцинкованной стали исследовались методом капли и электрохимическим методом линейной вольтамперометрии. Исследование коррозионной устойчивости проводилось не ранее чем через сутки после получения покрытия.

Испытания защитных свойств методом капли осуществлялись с применением раствора уксуснокислого свинца с концентрацией 50 г/дм³ (ГОСТ 9.302-88). Капля раствора помещалась на поверхность образца и отсчитывалось время (τ) до полного потемнения основания капли. Потемнение происходит вследствие образования частиц металлического свинца в результате реакции ионов свинца с поверхностью металлического цинка:



Для протекания реакции ионам свинца необходимо проникнуть через конверсионное покрытие к поверхности цинка. Время τ характеризует, таким образом, пористость или блокирующие свойства покрытия. Чем больше это время, тем меньше пористость и выше блокирующие свойства полученного покрытия. Для каждого образца проводилось по 4 параллельных определения τ . Для каждого состава раствора было получено по 2 образца. Таким образом, τ определялось по результатам 8 опытов.

Методом линейной вольтамперометрии получали поляризационные кривые в растворе 3% (мас.) NaCl , из которых определялись потенциалы и токи коррозии образцов. Поляризационные кривые были получены в трехэлектродной ячейке. Вспомогательный электрод – платина, электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод (нхсэ). Перед снятием поляризационных кривых образец выдерживался в растворе ~5 мин до установления постоянного значения потенциала. Затем проводился 1 цикл поляризации образца методом линейной вольтамперометрии от начального потенциала «минус» 1300 мВ со скоростью 1 мВ/с в анодном направлении. По достижении анодной плотности тока 1,5–2,5 А/см² направление развертки потенциала в ручном режиме изменялось на обратное и проводилась поляризация со скоростью 1 мВ/с в катодную область до потенциала «минус» 1300 мВ. Поляризационные кривые были получены с использованием потенциостата IPC-PRO MF, подключенного к персональному компьютеру с программным обеспечением IPC2000.

Декоративные свойства получаемых конверсионных покрытий были очень хорошими. Во всех случаях покрытия получались равномерными. Окраска покрытий варьировалась от бесцветной до золотисто-желтой. Интенсивность золотистой окраски увеличивалась с увеличением концентрации молибдата натрия в растворе и увеличением содержания добавок ионов переходных металлов, в особенности ионов Ni^{2+} .

Метод капли. Результаты влияния добавок ионов Ni^{2+} и содержания Na_2MoO_4 в растворе на блокирующие свойства покрытий представлены на рис. 1. Погрешности представлены как 90%-ные доверительные интервалы, рассчитанные по 8 параллельным опытам.

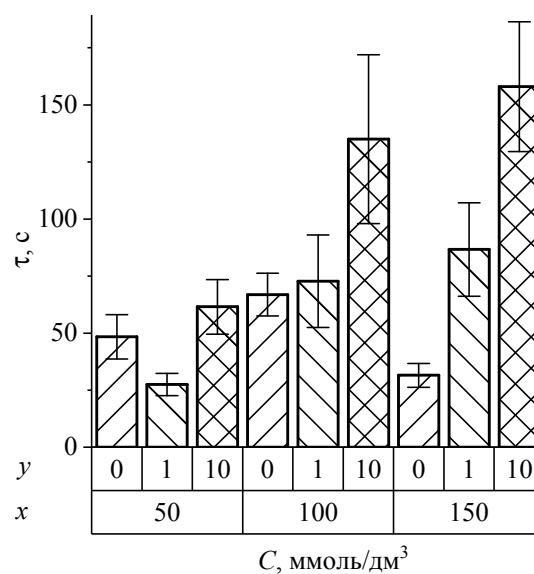


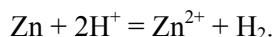
Рис. 1. Блокирующие свойства конверсионных покрытий, полученных в растворах состава: x мМ Na_2MoO_4 + 150 мМ H_3PO_4 + y мМ NiSO_4 , где x : 50, 100, 150; y : 0, 1, 10

В растворах без добавок увеличение концентрации Na_2MoO_4 приводит к немономонному изменению времени τ : вначале увеличивается, затем уменьшается. При этом наименьшие блокирующие свойства покрытий получают при наибольшей концентрации молибдата – 150 мМ. В присутствии добавок Ni^{2+} блокирующие свойства покрытий закономерно увеличиваются с увеличением концентрации молибдата. Причем наибольшее увеличение τ происходит при изменении концентрации Na_2MoO_4 от 50 до 100 мМ. Добавки 10 мМ ионов Ni^{2+} при всех концентрациях молибдата приводят к повышению блокирующих свойств получаемых конверсионных покрытий, причем с ростом концентрации молибдата эффект добавки увеличивается. Так при 50 мМ Na_2MoO_4 добавки 10 мМ Ni^{2+} увеличивают τ примерно на

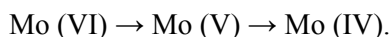
30%, при 100 мМ Na_2MoO_4 – примерно в 2 раза, а при 150 мМ Na_2MoO_4 – более чем в 4 раза. Добавки 1 мМ Ni^{2+} при 50 мМ Na_2MoO_4 снижают блокирующие свойства покрытий примерно в 2 раза, при 100 мМ – не изменяют, а при 150 мМ – увеличивают более чем в 2 раза. Таким образом, ярко выраженное увеличение блокирующих свойств конверсионных покрытий с введением добавок ионов Ni^{2+} отмечалось при высоком содержании Na_2MoO_4 в растворе.

Механизм образования конверсионного покрытия на цинке включает в себя 3 основные последовательно-параллельные стадии [10]: 1) растворение цинка в кислой среде; 2) восстановление основного компонента раствора пассивации (хромат или молибдат); 3) осаждение гидроксидов, солей и активных компонентов раствора вследствие локального подщелачивания среды в приповерхностном слое и насыщения его ионами цинка.

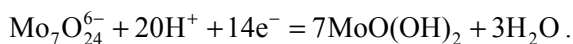
Стадию растворения цинка можно выразить простой реакцией



Стадию восстановления молибдат-ионов в растворе выразить простой реакцией достаточно сложно, поскольку молибден образует различные сложные ионы в растворе (полимолибдаты), продукты восстановления которых еще более многообразны и сложны. В общем случае этот процесс можно представить схемой

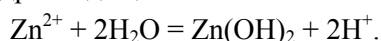


Если же предположить, что шестивалентный молибден восстанавливается преимущественно до четырехвалентного состояния [10, 11, 21, 24, 27–29], а основной формой существования ионов шестивалентного молибдена в растворе являются гептамолибдат-ионы [30], то процесс восстановления можно представить следующей брутто-реакцией:

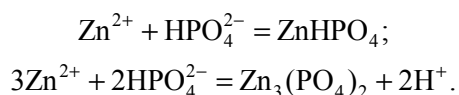


Причем образующийся гидроксид $\text{MoO}(\text{OH})_2$ осаждается как компонент конверсионного покрытия.

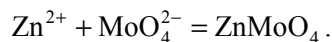
Стадия осаждения компонентов конверсионного покрытия из молибдат-фосфатных растворов может включать множество реакций. Одной из основных реакций может быть осаждение гидроксида цинка:



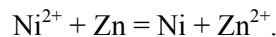
Возможно также осаждение нерастворимых фосфатов цинка [15]:



Также не исключается возможность образования молибдата цинка [15, 21]:

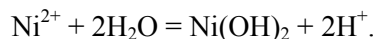


Ионы Ni^{2+} в процессе осаждения конверсионного покрытия могут восстанавливаться по реакции



В результате в конверсионном покрытии могут образоваться частицы металлического Ni, что должно негативно сказываться на коррозионной устойчивости покрытий, поскольку частицы Ni являются эффективными катодными центрами для процессов восстановления в суммарном электрохимическом процессе коррозии.

Другой реакцией, в которой могут участвовать ионы Ni^{2+} , может быть реакция гидролиза с образованием гидроксида никеля вследствие подщелачивания приповерхностного слоя:

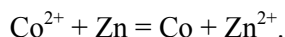


Образование гидроксида никеля в покрытии должно способствовать повышению блокирующих свойств покрытий. Таким образом, добавки ионов Ni^{2+} могут оказывать противоположный эффект на защитные свойства получаемых конверсионных покрытий. При низких концентрациях молибдата на поверхности присутствует большее число свободных катодных участков поверхности, на которых возможно протекание реакции восстановления ионов Ni^{2+} , в результате чего защитные свойства покрытий могут понижаться. При повышении концентрации молибдата, как ингибитора коррозии металла, снижается число доступных катодных участков для реакции восстановления ионов Ni^{2+} , что не снижает защитные свойства покрытий. Увеличение же защитных свойств покрытий при введении ионов Ni^{2+} может обуславливаться протеканием реакции осаждения гидроксида никеля.

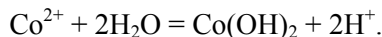
Влияние добавок ионов Co^{2+} и Mn^{2+} в молибдат-фосфатный раствор пассивации цинка на защитные свойства получаемых конверсионных покрытий исследовано при содержании молибдата натрия 100 мМ (рис. 2).

Влияние ионов Co^{2+} при 100 мМ Na_2MoO_4 на блокирующие свойства конверсионных покрытий в целом аналогично влиянию ионов Ni^{2+} (рис. 1). Добавка 1 мМ Ni^{2+} не оказывает никакого влияния, а добавка 10 мМ увеличивает блокирующие свойства покрытий. Только в случае Co^{2+} это увеличение составляет около 20%, тогда как для Ni^{2+} – примерно 100%. Ионы Co^{2+} в растворе могут принимать участие в таких же реакциях, как и ионы Ni^{2+} . Реакция

восстановления приведет к образованию частиц металлического Co:



Реакция гидролиза ионов Co^{2+} приведет к осаждению гидроксида кобальта:



Более низкий эффект добавок 10 мМ ионов Co^{2+} по сравнению с добавками ионов Ni^{2+} на защитные свойства может быть связан с протеканием нежелательной реакции восстановления ионов Co^{2+} в большей степени, чем ионов Ni^{2+} . Возможно также, что блокирующие свойства $\text{Co}(\text{OH})_2$ меньше, чем $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

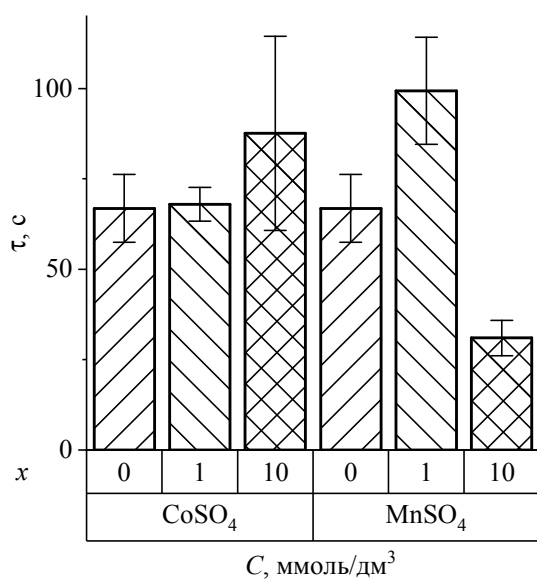
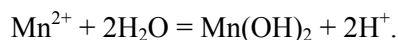


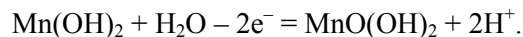
Рис. 2. Блокирующие свойства конверсионных покрытий, полученных в растворах состава: 100 мМ Na_2MoO_4 + 150 мМ H_3PO_4 + x мМ CoSO_4 (MnSO_4), где x : 0, 1, 10

Небольшие добавки ионов Mn^{2+} , 1 мМ, увеличивают блокирующие свойства получаемых конверсионных покрытий примерно на 50%, а добавки в большей концентрации, 10 мМ – уменьшают блокирующие свойства покрытий также примерно на 50% (рис. 2). Ионы Mn^{2+} не могут восстанавливаться до металлического состояния как ионы Ni^{2+} и Co^{2+} , поскольку марганец имеет более отрицательный стандартный потенциал, чем цинк. Но в реакции гидролиза ионы Mn^{2+} могут участвовать с образованием гидроксида марганца:



Протекание данной реакции должно способствовать повышению блокирующих свойств покрытий, что, однако, противоречит полученным данным для добавок 10 мМ Mn^{2+} (рис. 2). Возможно это связано с тем, что соединения $\text{Mn}(\text{II})$,

являясь сильными восстановителями, могут окисляться до $\text{Mn}(\text{IV})$, например, по реакции



Образующийся при этом менее плотный и рыхлый оксигидроксид $\text{MnO}(\text{OH})_2$ может разрушать плотную структуру конверсионного покрытия и, таким образом, снижать его блокирующие свойства.

Метод линейной вольтамперометрии. Из поляризационных кривых в 3%-ном растворе NaCl определялись плотности тока и потенциалы коррозии образцов как точки пересечения прямолинейных участков катодных и анодных поляризационных кривых в полулогарифмических координатах. Получаемые при этом плотности тока коррозии могут служить оценкой непосредственно скорости коррозии, выраженной в электрических единицах. На рис. 3 представлены диаграммы полученных значений плотностей токов коррозии для конверсионных покрытий, полученных из молибдат-фосфатных растворов с разной концентрацией Na_2MoO_4 и с добавками ионов Ni^{2+} . Погрешности представлены как 90%-ные доверительные интервалы, рассчитанные по 2 параллельным опытам для каждого состава раствора и усредненные по всем составам растворов.

Корреляция полученных данных с результатами метода капли (рис. 1) достаточно плохая. Это не удивительно, поскольку в разных методах использовалась разная коррозионная среда для оценки скорости коррозии. В нейтральном растворе 3%-ного NaCl в качестве окислителя выступает растворенный кислород O_2 , а в растворе уксуснокислого свинца окислителями служили ионы Pb^{2+} . Известно, что катализаторами восстановления кислорода являются частицы металлов, в том числе Co и Ni . Это может объяснить то, что плотности токов коррозии для конверсионных покрытий, полученных в присутствии добавок ионов Ni^{2+} , увеличивались практически во всех случаях в сравнении с покрытиями, полученными в растворах без добавок (рис. 3). Единственное исключение – это покрытия, полученные из раствора с содержанием Na_2MoO_4 150 мМ в присутствии добавки 1 мМ ионов Ni^{2+} . Возможно, это является результатом действия случайных факторов в процессе цинкования, изменяющих пористость гальванических цинковых покрытий, которая могла варьироваться от образца к образцу. А при наличии пор в анодном цинковом покрытии на стали скорость коррозии цинка будет сильно увеличиваться. Такими же случайными факторами можно объяснить и то, что с увеличением концентрации добавок ионов Ni^{2+} с 1 мМ до 10 мМ при 50 и 100 мМ

Na_2MoO_4 скорость коррозии уменьшалась, но этот эффект можно приписать и блокирующему действию гидроксида $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

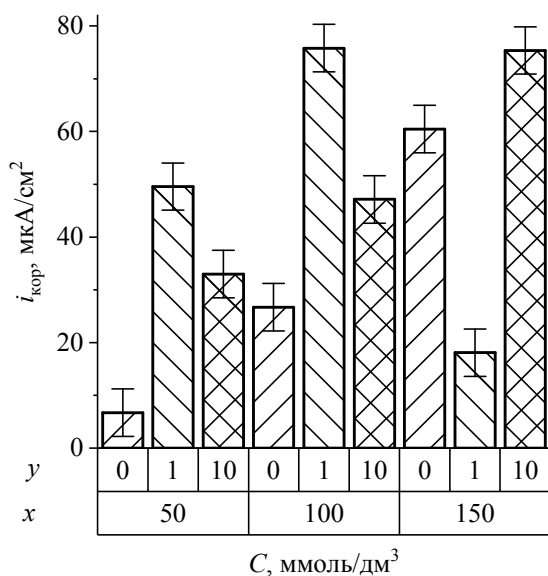


Рис. 3. Скорость коррозии цинка с конверсионными покрытиями, полученными в растворах состава x мМ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 150$ мМ $\text{H}_3\text{PO}_4 + y$ мМ NiSO_4 , где x : 50, 100, 150; y : 0, 1, 10

Результаты определения плотностей токов коррозии для цинка с конверсионными покрытиями, полученными в присутствии ионов Co^{2+} и Mn^{2+} , представлены на рис. 4. Хотя найденные плотности токов коррозии находятся в пределах погрешности, можно отметить, что они в целом коррелируют с результатами, полученными методом капли (рис. 2). Так, добавки 10 мМ ионов Co^{2+} снижают скорость коррозии примерно на 20%, что коррелирует с возрастанием блокирующих свойств покрытий (рис. 2). Снижение скорости коррозии может быть также объяснено блокирующим действием $\text{Co}(\text{OH})_2$, образующимся при гидролизе ионов Co^{2+} .

Влияние добавок ионов Mn^{2+} на плотность тока коррозии получаемых конверсионных покрытий носит такой же противоречивый характер, как и результаты метода капли. При низкой концентрации ионов Mn^{2+} , составляющей 1 мМ, отмечалось снижение плотности тока коррозии примерно на 20%, что может быть объяснено возрастанием блокирующих свойств покрытий (рис. 2) в результате образования гидроксида $\text{Mn}(\text{OH})_2$ при гидролизе ионов Mn^{2+} . При введении более высокой концентрации добавки ионов Mn^{2+} , составляющей 10 мМ, скорость коррозии практически не изменилась. В данном случае положительный эффект от образования

$\text{Mn}(\text{OH})_2$ нивелируется его частичным окислением в более рыхлый оксигидроксид $\text{MnO}(\text{OH})_2$, который оказывает отрицательный эффект на коррозионную стойкость покрытия.

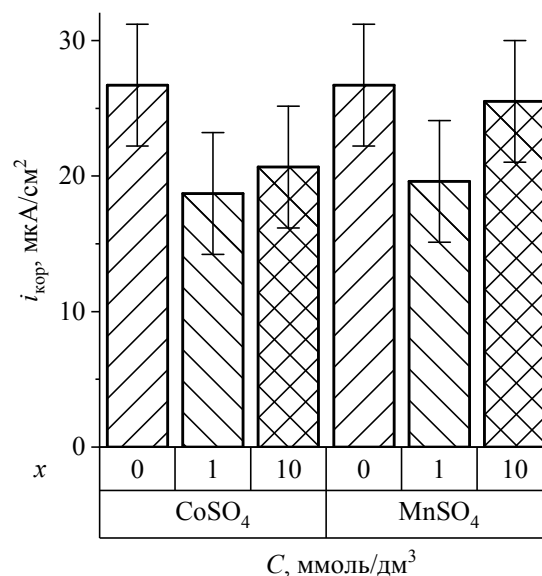


Рис. 4. Скорость коррозии цинка с конверсионными покрытиями, полученными в растворах состава 100 мМ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 150$ мМ $\text{H}_3\text{PO}_4 + x$ мМ CoSO_4 (MnSO_4), где x : 0, 1, 10

Заключение. Результаты исследования защитных свойств конверсионных покрытий, полученных в молибдат-фосфатных растворах пассивации с добавками ионов переходных металлов двумя независимыми методами, показали:

1) введение добавок ионов Ni^{2+} в раствор приводит к значительному возрастанию блокирующих свойств покрытий, причем эффект увеличивается при повышении концентрации Na_2MoO_4 в растворе;

2) плотности токов коррозии цинка с конверсионными покрытиями, полученными из растворов с добавками ионов Ni^{2+} , значительно выше, чем в случае, если покрытия формировались без добавок;

3) добавки ионов Co^{2+} в раствор приводят к увеличению блокирующих свойств и к снижению плотности тока коррозии получаемых покрытий примерно на 20%;

4) добавки ионов Mn^{2+} при низкой концентрации, составляющей 1 мМ, увеличивают блокирующие свойства покрытий примерно на 50% и снижают токи коррозии на 20%, а при более высокой концентрации, которая составляла 10 мМ, уменьшают блокирующие свойства примерно на 50%;

5) положительное действие добавок ионов Ni^{2+} , Co^{2+} и Mn^{2+} на защитные свойства полу-

чаемых конверсионных покрытий может быть связано с образованием в результате гидролиза данных ионов нерастворимых гидроксидов этих металлов, повышающих блокирующие свойства покрытий;

б) отрицательное действие добавок ионов Ni^{2+} и Co^{2+} на защитные свойства конверсионных покрытий может быть связано с образованием частиц этих металлов, выступающих ка-

тализаторами катодного процесса коррозии цинка;

7) отрицательное действие добавок ионов Mn^{2+} на защитные свойства конверсионных покрытий может быть связано с окислением соединений Mn(II) в покрытии до оксида MnO_2 или оксигидроксида MnO(OH)_2 , которые могут разрыхлять структуру пассивной пленки и таким образом снижать защитные свойства покрытия.

Литература

1. Properties of zinc coatings electrochemically passivated in sodium molybdate / N. E. Akulich [et al.] // *Surface and Interface Analysis*. 2018. Vol. 50, no. 12–13. P. 1310–1318.
2. Акулич Н. Е., Жарский И. М., Иванова Н. П. Коррозионные свойства и защитная способность конверсионных покрытий на основе молибдата натрия // *Свиридовские чтения: сб. ст.* 2016. № 12. С. 32–39.
3. Tang P. T., BechNielsen G., Moller P. Molybdate based passivation of zinc // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 1997. Vol. 75, no. 4. P. 144–148.
4. Self-repairing oxides to protect zinc: Review, discussion and prospects / S. Thomas [et al.] // *Corrosion Science*. 2013. Vol. 69. P. 11–22.
5. Защитные свойства конверсионных покрытий, полученных на цинке в молибдатно-фосфатном и молибдатно-ванадатном растворах / В. Г. Матыс [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2019. № 1. С. 90–102.
6. Method for post-treatment of an article with a metallic surface as well as a treatment solution to be used in the method: pat. 5607521 USA. / G. Bech-Nielsen, P. T. Tang; Instituttet for Produktudvikling IPU. No. 244137; publish 04.03.1997. URL: <https://patents.google.com/patent/US5607521/en> (date of access: 15.12.2018).
7. A method for post-treatment of an article with a metallic surface as well as a treatment solution to be used in the method: pat. WO1993010278A1 WIPO / G. Bech-Nielsen, P. T. Tang; Instituttet for Produktudvikling IPU. No. PCT/DK92/00328; publish 27.05.1993. URL: <https://patents.google.com/patent/WO1993010278A1/en> (date of access: 15.12.2018).
8. Molybdenum phosphate based corrosion resistant conversion coatings: pat. 6162508 USA / W. P. Trumble, P. T. Lawless; Nortel Networks Ltd. No. 09/184054; publish 19.12.2000. URL: <https://patents.google.com/patent/US6162508?oq=patent:6162508> (date of access: 15.12.2018).
9. Konno H., Narumi K., Habazaki H. Molybdate/Al(III) composite films on steel and zinc-plated steel by chemical conversion // *Corrosion Science*. 2002. Vol. 44, no. 8. P. 1889–1900.
10. An EXAFS investigation of molybdate-based conversion coatings / J. A. Wharton [et al.] // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2003. Vol. 33, no. 7. P. 553–561.
11. Growth and corrosion behavior of molybdate passivation film on hot dip galvanized steel / J. Lu [et al.] // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2003. Vol. 13, no. 1. P. 145–148.
12. Magalhaes A. A. O., Margarit I. C. P., Mattos O. R. Molybdate conversion coatings on zinc surfaces // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004. Vol. 572, no. 2. P. 433–440.
13. SVET investigation into use of simple molybdate passivation treatments on electrodeposited zinc coatings / O. D. Lewis [et al.] // *Transactions of the IMF*. Taylor & Francis, 2006. Vol. 84, no. 4. P. 188–195.
14. Song Y. K., Mansfeld F. Development of a Molybdate – Phosphate – Silane – Silicate (MPSS) coating process for electrogalvanized steel // *Corrosion Science*. 2006. Vol. 48. P. 154–164.
15. Rout T. K., Bandyopadhyay N. Effect of molybdate coating for white rusting resistance on galvanized steel // *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2007. Vol. 54, no. 1. P. 16–20.
16. Singh D. D. N., Ghosh R. Molybdenum-phosphorus compounds based passivator to control corrosion of hot dip galvanized coated rebars exposed in simulated concrete pore solution // *Surface and Coatings Technology*. 2008. Vol. 202, no. 19. P. 4687–4701.
17. Walker D. E., Wilcox G. D. Molybdate based conversion coatings for zinc and zinc alloy surfaces: a review // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 2008. Vol. 86, no. 5. P. 251–259.
18. Lin B.-L., Lu J.-T., Kong G. Effect of molybdate post-sealing on the corrosion resistance of zinc phosphate coatings on hot-dip galvanized steel // *Corrosion Science*. 2008. Vol. 50, no. 4. P. 962–967.
19. The molybdate-zinc conversion process / C. G. Da Silva [et al.] // *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51, no. 1. P. 151–158.

20. Hamlaoui Y., Tifouti L., Pedraza F. Corrosion behaviour of molybdate-phosphate-silicate coatings on galvanized steel // *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51, no. 10. P. 2455–2462.
21. Synthesis and evaluation of corrosion resistance of molybdate-based conversion coatings on electroplated zinc / D. Liu [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. 2010. Vol. 205, no. 7. P. 2328–2334.
22. Conversion coatings for zinc electrodeposits from modified molybdate solutions / O. D. Lewis [et al.] // *Transactions of the IMF*. Taylor & Francis, 2010. Vol. 88, no. 2. P. 107–116.
23. Fachikov L., Ivanova D. Surface treatment of zinc coatings by molybdate solutions // *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 258, no. 24. P. 10160–10167.
24. MoO_4^{2-} as a soluble inhibitor for Zn in neutral and alkaline solutions / V. Shkirskiy [et al.] // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 99, no. 3. P. 31–41.
25. A comparative study of corrosion inhibitors on hot-dip galvanized steel / I. A. Kartsonakis [et al.] // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 112. P. 289–307.
26. Защитные свойства конверсионных покрытий, полученных на цинке в ванадатном растворе пассивации с добавками ионов $\text{Zn}\{2+\}$ и $\text{Fe}\{2+\}$ / Г. Вейсага [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2018. № 1. С. 104–113.
27. Oxidising alternative species to chromium VI in zinc galvanised steel surface treatment. Part 1 – a morphological and chemical study / E. Almeida [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. 1998. Vol. 106, no. 1. P. 8–17.
28. Wilcox G. D., Gabe D. R., Warwick M. E. The development of passivation coatings by cathodic reduction in sodium molybdate solutions // *Corrosion Science*. 1988. Vol. 28, no. 6. P. 577–587.
29. Keping H., Jingli F. Colour Conversion Coatings on Zinc // *Transactions of the IMF*. 1996. Vol. 74, no. 1. P. 36–38.
30. Tytko K.-H. Oxomolybdenum Species in Solutions // *Mo Molybdenum: Molybdenum Oxide Hydrates. Oxomolybdenum Species in Aqueous Solutions*. Berlin; Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1986. P. 40–358.

References

1. Akulich N., Ivanova N., Zharskii I., Jönsson-Niedziółka M. Properties of zinc coatings electrochemically passivated in sodium molybdate. *Surface and Interface Analysis*, 2018, vol. 50, no. 12–13, pp. 1310–1318.
2. Akulich N. E., Zharskiy I. M., Ivanova N. P. Corrosion properties and protective capabilities of the conversion coatings based on the sodium molybdate. *Sviridovskie chteniya: sb. st.* [Sviridov Readings: A Collection of Papers], 2016, issue 12, pp. 32–39 (In Russian).
3. Tang P. T., BechNielsen G., Moller P. Molybdate based passivation of zinc. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1997, vol. 75, no. 4, pp. 144–148.
4. Thomas S., Birbilis N., Venkatraman M. S., Cole I. S. Self-repairing oxides to protect zinc: Review, discussion and prospects. *Corrosion Science*, 2013, vol. 69, pp. 11–22.
5. Matys V. G., Ivanova N. P., Ashuyko V. A., Novikova L. N. Protection properties of conversion coatings on zinc in the molybdate-phosphate and molybdate-vanadate solutions. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 2, Chemical Technologies, Biotechnologies and Geoecology, 2019, no. 1, pp. 90–102 (In Russian).
6. Bech-Nielsen G., Tang P. T. Method for post-treatment of an article with a metallic surface as well as a treatment solution to be used in the method. Patent USA, no. 5607521, 1997.
7. Bech-Nielsen G., Tang P. T. A method for post-treatment of an article with a metallic surface as well as a treatment solution to be used in the method. Patent WIPO, no. WO1993010278A1, 1993.
8. Trumble W. P., Lawless P. T. Molybdenum phosphate based corrosion resistant conversion coatings. Patent USA, no. 6162508, 2000.
9. Konno H., Narumi K., Habazaki H. Molybdate/Al(III) composite films on steel and zinc-plated steel by chemical conversion. *Corrosion Science*, 2002, vol. 44, no. 8, pp. 1889–1900.
10. Wharton J. A., Ross D. H., Treacy G. M., Wilcox G. D., Baldwin K. R. An EXAFS investigation of molybdate-based conversion coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2003, vol. 33, no. 7, pp. 553–561.
11. Lu J., Kong C., Chen J., Xu Q., Sui R. Growth and corrosion behavior of molybdate passivation film on hot dip galvanized steel. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2003, vol. 13, no. 1, pp. 145–148.
12. Magalhaes A. A. O., Margarit I. C. P., Mattos O. R. Molybdate conversion coatings on zinc surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, vol. 572, no. 2, pp. 433–440.

13. Lewis O.D., Greenfield D., Akid R., Dahm R. H., Wilcox G. D. SVET investigation into use of simple molybdate passivation treatments on electrodeposited zinc coatings. *Transactions of the IMF*, 2006, vol. 84, no. 4, pp. 188–195.
14. Song Y. K., Mansfeld F. Development of a Molybdate – Phosphate – Silane – Silicate (MPSS) coating process for electrogalvanized steel. *Corrosion Science*, 2006, vol. 48, pp. 154–164.
15. Rout T. K., Bandyopadhyay N. Effect of molybdate coating for white rusting resistance on galvanized steel. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2007, vol. 54, no. 1, pp. 16–20.
16. Singh D. D. N., Ghosh R. Molybdenum-phosphorus compounds based passivator to control corrosion of hot dip galvanized coated rebars exposed in simulated concrete pore solution. *Surface and Coatings Technology*, 2008, vol. 202, no. 19, pp. 4687–4701.
17. Walker D. E., Wilcox G. D. Molybdate based conversion coatings for zinc and zinc alloy surfaces: a review. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2008, vol. 86, no. 5, pp. 251–259.
18. Lin B.-L., Lu J.-T., Kong G. Effect of molybdate post-sealing on the corrosion resistance of zinc phosphate coatings on hot-dip galvanized steel. *Corrosion Science*, 2008, vol. 50, no. 4, pp. 962–967.
19. Da Silva C. G., Margarit-Mattos I. C. P., Mattos O. R., Perrot H., Tribollet B., Vivier V. The molybdate-zinc conversion process. *Corrosion Science*, 2009, vol. 51, no. 1, pp. 151–158.
20. Hamlaoui Y., Tifouti L., Pedraza F. Corrosion behaviour of molybdate-phosphate-silicate coatings on galvanized steel. *Corrosion Science*, 2009, vol. 51, no. 10, pp. 2455–2462.
21. Liu D., Yang Z., Wang Z., Zhang C. Synthesis and evaluation of corrosion resistance of molybdate-based conversion coatings on electroplated zinc. *Surface and Coatings Technology*, 2010, vol. 205, no. 7, pp. 2328–2334.
22. Lewis O. D., Lewis O. D., Greenfield D., Akid R., Dahm R. H., Wilcox G. D. Conversion coatings for zinc electrodeposits from modified molybdate solutions. *Transactions of the IMF*, 2010, vol. 88, no. 2, pp. 107–116.
23. Fachikov L., Ivanova D. Surface treatment of zinc coatings by molybdate solutions. *Applied Surface Science*, 2012, vol. 258, no. 24, pp. 10160–10167.
24. Shkirskiy V., Keil P., Hintze-Bruening H., Leroux F., Stimpfling T., Dragoie D., Ogle K., Volovitch P. MoO_4^{2-} as a soluble inhibitor for Zn in neutral and alkaline solutions. *Corrosion Science*, 2015, vol. 99, no. 3, pp. 31–41.
25. Kartsonakis I. A., Stanciu S. G., Matei A. A., Hristu R., Karantonis A., Charitidis C. A. A comparative study of corrosion inhibitors on hot-dip galvanized steel. *Corrosion Science*, 2016, vol. 112, pp. 289–307.
26. Veysaga G., Matys V. G., Ashuyko V. A., Akulich N. E., Jönsson-Niedziółka M. Protection properties of conversion coatings prepared on zinc in the vanadate passivation solution with addition of Zn^{2+} and Fe^{2+} ions. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 2, Chemical Technologies, Biotechnologies and Geoecology, 2018, no. 1, pp. 104–113 (In Russian).
27. Almeida E., Diamantino T. C., Figueiredo M. O., Carlos S. Oxidising alternative species to chromium VI in zinc galvanised steel surface treatment. Part 1. A morphological and chemical study. *Surface and Coatings Technology*, 1998, vol. 106, no. 1, pp. 8–17.
28. Wilcox G. D., Gabe D. R., Warwick M. E. The development of passivation coatings by cathodic reduction in sodium molybdate solutions. *Corrosion Science*, 1988, vol. 28, no. 6, pp. 577–587.
29. Keping H., Jingli F. Colour Conversion Coatings on Zinc. *Transactions of the IMF*, 1996, vol. 74, no. 1, pp. 36–38.
30. Tytko K.-H. Oxomolybdenum Species in Solutions. *Mo Molybdenum: Molybdenum Oxide Hydrates. Oxomolybdenum Species in Aqueous Solutions*. Berlin; Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, 1986, pp. 40–358.

Информация об авторах

Матыс Владимир Генрихович – кандидат химических наук, доцент кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vmatys@belstu.by

Ашуйко Валерий Аркадьевич – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ashuiko@belstu.by

Новикова Лариса Николаевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: novikova@belstu.by

Information about the authors

Matys Vladimir Genrihovich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Industry and Materials of Electronic Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vmatys@belstu.by

Ashuiko Valeriy Arcadevich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Industry and Materials of Electronic Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ashuiko@belstu.by

Novikova Larisa Nikolaevna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Industry and Materials of Electronic Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: novikova@belstu.by

Поступила 22.04.2019

УДК 664.34:637.144

А. Н. Никитенко¹, Е. Д. Скаковский², С. А. Ламоткин¹,
И. С. Сербин¹, А. В. Стрибуть¹

¹Белорусский государственный технологический университет

²Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И ИХ КУПАЖЕЙ МЕТОДОМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

Рассмотрен состав растительных масел с различным содержанием ω -6 и ω -3 жирных кислот (кукурузное, рыжиковое, льняное). Проведен расчет оптимального состава купажей для получения БАД. Изучен качественный и количественный состав полиненасыщенных жирных кислот индивидуальных масел и купажей методом ЯМР-спектроскопии и газожидкостной хроматографии. Показано, что использование данных методов позволяет значительно детализировать качественный и количественный анализ. Данными ЯМР-спектроскопии подтверждено оптимальное соотношение ω -6 и ω -3 полиненасыщенных жирных кислот в полученных купажах растительных масел. Разработанные кукурузно-льняной и кукурузно-рыжиковый купажи растительных масел содержат ω -6 и ω -3 полиненасыщенные жирные кислоты на уровне, соответствующем рекомендуемому для питания, и могут быть использованы для создания биологически активных добавок на основе растительных масел.

Ключевые слова: купаж, растительное масло, ЯМР-спектроскопия, газожидкостная хроматография, полиненасыщенные жирные кислоты.

A. N. Nikitenko¹, E. D. Skakovskii², S. A. Lamotkin¹, I. S. Serbin¹, A. V. Stribut¹

¹Belarusian State Technological University

²Institute of Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus

RESEARCH OF THE VEGETABLE OILS AND THEIR MIXTURES BY NMR-SPECTROSCOPY

The composition of vegetable oils with different ω -6 and ω -3 fatty acids content (corn, camelina, linseed) is considered. The calculation of the optimal composition of blends for the preparation of dietary supplements. The qualitative and quantitative composition of polyunsaturated fatty acids of individual oils and blends by NMR-spectroscopy and gas chromatography was studied. It is shown that the use of these methods allows you to significantly detail the overall pattern of qualitative and quantitative analysis. The NMR-spectroscopy data confirmed the optimal ratio of ω -6 and ω -3 polyunsaturated fatty acids in the resulting mixtures of vegetable oils. Developed corn-flax and corn-rye blend of vegetable oils with ω -6 and ω -3 ratio of polyunsaturated fatty acids are at the level recommended for the human body and can be used to create biologically active additives based on vegetable oils.

Key words: blend, vegetable oil, NMR-spectroscopy, gas-liquid chromatography, polyunsaturated fatty acids.

Введение. Масла растительного происхождения являются важными функциональными ингредиентами, обеспечивающими жизнедеятельность организма человека. Особенно важна роль ненасыщенных жирных кислот: олеиновой (ω -9), линолевой (ω -6) и линоленовой (ω -3). Ненасыщенные жирные кислоты (ω -3 и ω -6) относятся к эссенциальным компонентам пищевых продуктов, поскольку организм человека не может синтезировать их самостоятельно [1].

Дефицит эссенциальных жирных кислот в рационе питания приводит к нарушению биосинтеза арахидоновой кислоты, которая входит в большом количестве в состав структурных простогландинов и фосфолипидов, необходимых для жизнедеятельности организма. Кроме того, полиненасыщенные жирные кислоты об-

ладают высокой физиологической активностью, влияют на протекание воспалительных и обменных процессов, снижают риск сердечно-сосудистых заболеваний [2, 3].

Увеличение биологической ценности растительных масел достигается путем составления купажей и оптимизацией жирно-кислотного состава по содержанию и соотношению полиненасыщенных жирных кислот [1].

Содержание полиненасыщенных жирных кислот в рационе человека должно составлять 5–10% от всего суточного рациона [4]. Установлено оптимальное соотношение потребляемых полиненасыщенных жирных кислот ω -6 : ω -3 = 10 : 1 [5].

Решение проблемы нехватки физиологических функциональных ингредиентов в питании

человека возможно на основе разработки купажируемых смесей растительных масел со сбалансированным составом жирных кислот.

Широко распространенным методом идентификации жирнокислотного состава растительных масел является газожидкостная хроматография. Однако при использовании данного метода имеется ряд сложностей, связанных с наличием чистых веществ для идентификации. В ряде случаев при разделении сложных смесей возможно совпадение времен удерживания отдельных компонентов [6].

Среди неразрушающих методов исследования растительных масел широкое распространение получил метод ЯМР-спектроскопии. Данный метод позволяет быстро определить содержание жирных кислот и их соотношение, включая ненасыщенные жирные кислоты [6].

Спектроскопия ЯМР на основе известных химических сдвигов атомов углерода кислотных групп глицеридов жирных кислот, без дополнительной пробоподготовки, дает возможность количественно установить состав ненасыщенных жирных кислот глицеридов (олеиновая, линолевая и линоленовая кислоты) и определить вид растительного масла [7–12, 16].

Современные спектрометры позволяют методу ЯМР решать важные задачи по исследованию химического состава растительных масел [8]. В последние годы используются эффективные методики ^{13}C ЯМР-спектроскопии с использованием широкополосной протонной развязки, применяющие низкоэнергетические импульсы, практически не вызывающие нагревание образца [9].

Метод ^{13}C -ЯМР дает возможность быстро определить соотношение остатка линоленовой кислоты к сумме остатков линоленовой и олеиновой, а также отношения линоленовой-олеиновой кислот. Наряду с этим определение занимает несколько минут, требуемое количество образца составляет менее 20 мкг [10].

Работы ряда авторов показали, что при идентификации сырья и исследовании технологических параметров производства целесообразно использовать метод ЯМР высокого разрешения на ядрах ^{13}C , так как он позволяет провести более детальный фрагментный анализ состава жирных кислот. При прочих равных условиях спектроскопия на ядрах ^{13}C представляется более предпочтительной, чем на ядрах ^1H [11, 12].

Результаты исследований, выполненных *Popescu R.* и др., показали возможность использования метода ЯМР-спектроскопии для оценки ботанического происхождения и обнаружения различных смесей растительных масел [8].

Комплексные исследования влияния массовой доли жирных кислот выполнены в работах

Украинцевой И. И. и Солонниковой Н. В. [13, 14]. Определено влияние линолевой кислоты масла семян льна (от 10 до 80%) и температуры (от 5 до 40°C) на значение амплитуд сигналов ЯМР и времен спин-спиновой релаксации отдельных компонент спиновой системы протонов. Разработан экспресс-способ определения массовой доли линоленовой кислоты, который характеризуется экологической чистотой, исключает применение токсичных химических реактивов и позволяет не проводить разрушение исследуемого образца [13].

Описан метод количественного определения частично замещенных ацилглицеридов в свободных жирных кислотах с помощью спектров ^{13}C ЯМР. Определены величины химических сдвигов, времена и константы спин-решеточной релаксации углеродных атомов глицерина в моно-, ди- и триацилглицеридах. Установлены величины химических сдвигов и периоды спин-решеточной релаксации для алифатических C-атомов ацильных групп. Показано, что частично замещенные ацилглицериды присутствуют в растительном масле в значительных количествах и оказывают большое влияние на физические свойства масла и продуктов, содержащих их, а также на процессы фракционирования масел [15].

Высокоинформативным является метод ЯМР-спектроскопии, совмещенный с другими методами анализа.

При исследовании растительных масел методами газожидкостной хроматографии и ЯМР-спектроскопии установлен состав жирных кислот, минорные примеси – β -ситостерин, гексаль, транс-2-гексаль, формальдегид, сквален, циклоартенол и линоленовая кислота, эфиры глицерина и др. [16].

Широко применяются совместные методы исследования при идентификации и определении фальсификации растительных масел [7].

На основе вышесказанного, целью данной работы было изучить состав растительных масел методами газожидкостной хроматографии и ЯМР-спектроскопии и разработать купажи со сбалансированным жирно-кислотным составом.

Основная часть. В качестве объектов исследования выбраны: рафинированное кукурузное масло и нерафинированные пищевые масла с высоким содержанием α -линоленовой кислоты – льняное (высшего сорта) и рыжиковое (пищевое).

Регистрацию ЯМР-спектров проводили на спектрометре AVANCE-500 (Германия) с рабочими частотами для ядер ^1H и ^{13}C – 500 МГц и 125 МГц, соответственно. Для количественного анализа образцов 0,2 мл растительного масла

растворяли в 0,3 мл CDCl_3 . Химические сдвиги сигналов протонов соединений определяли по сигналу хлороформа (CHCl_3 , $\delta = 7,27$ м. д.), который присутствовал в дейтерированном растворителе. Запись спектров выполняли с учетом релаксации протонов всех соединений.

При записи спектров ^{13}C в качестве реперного также использовали сигнал растворителя ($\delta = 77,7$ м. д.). Для количественного анализа спектры записывали с подавлением взаимодействия с протонами и с использованием импульсных последовательностей, исключающих проявление эффекта Оверхаузера. Для уменьшения времени спин-решеточной релаксации в растворе добавляли трис-ацетилацетонат хрома.

Поскольку релаксант незначительно изменяет химические сдвиги ядер ^{13}C компонентов эфирных масел, для контроля были записаны спектры доступных индивидуальных кислот, присутствующих в этих маслах: олеиновой, линолевой, линоленовой, пальмитиновой и стеариновой. Отнесение сигналов проводили с использованием методики записи спектров с переносом поляризации (DEPT). Все экспериментальные данные были получены и обработаны с помощью пакета программ XWIN-NMR 3.5.

Жирно-кислотный состав в растительных маслах и их купажах дополнительно исследовали методом газожидкостной хроматографии на приборе «Хроматэк Кристалл 5000.1», оснащенном ПИД-детектором, кварцевой капиллярной колонкой (длина 100 м, диаметр колонки – 0,25 мм, нанесенная фаза – цианопропилфенилполисилоксан). При исследовании применяли газ-носитель – азот. Объем вводимой пробы – 1 мкл. Исследование выполнено согласно методике, изложенной в ГОСТ 30418 [16]. Подготовку метиловых эфиров жирных кислот проводили согласно ГОСТ 31665 [17].

Условия хроматографирования: начальная температура термостата колонок – 140°C в течение 4 мин, затем программированный подъем температуры со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 180°C – изотермический режим на протяжении 40 мин. Далее программированный подъем температуры со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 240°C – изотермический режим в течение 25 мин. Идентификацию жирных кислот осуществляли с помощью эталонных смесей. Количество жирных кислот в образцах определяли методом внутренней нормализации с использованием программного обеспечения Unichrome®.

В начале исследований был изучен жирно-кислотный состав растительных масел. Основываясь на полученных результатах, проведен расчет двухкомпонентных купажей масел.

Оптимальное соотношение полиненасыщенных жирных кислот достигалось при соотношении масел в купажах в количестве 95 : 5 – кукурузное и льняное и 81,5 : 18,5 – кукурузное и рыжиковое.

Смешивание масел проводили ступенчато, внося их в термостатируемую ($35\text{--}40^\circ\text{C}$) емкость при скорости перемешивания не ниже 100 об/мин, в течение 15 мин.

После составления купажей выполнены их исследования методами ЯМР-спектроскопии и газожидкостной хроматографии.

Химические сдвиги области двойных связей ацильных цепей жирных кислот в растительных маслах и купажах приведены на углеродных спектрах (рис. 1–3).

Спектр ЯМР ^1H состоял из ряда мультиплетов. Химические сдвиги сигналов протонов соединений определяли по сигналу хлороформа (CHCl_3 , $\delta = 7,26$ м. д.), который присутствовал в качестве примеси в дейтерированном растворителе.

В области 5,2–5,4 м. д. наблюдались сигналы олефиновых протонов и метинового протона глициринового остатка; 4,1–4,3 м. д. – диапазон химических сдвигов метиленовых протонов глицерина; 2,6–2,8 м. д. – поглощали метиленовые протоны $\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}$ -остатков линолевой и линоленовой кислот; около 2,3 м. д. – все метиленовые протоны, расположенные рядом с карбоксильной группой; примерно 2,0 м. д. – все метиленовые протоны рядом с двойными связями; около 1,6 м. д. – следующие метиленовые протоны; 1,2–1,4 м. д. – диапазон химических сдвигов всех оставшихся метиленовых протонов; около 0,95 м. д. – метильные протоны линоленовой кислоты, расположенные рядом с двойной связью; 0,8–0,9 м. д. – диапазон химических сдвигов всех метильных протонов, кроме линоленовой.

Спектр ЯМР ^{13}C значительно более информативен. Полный спектр ЯМР ^{13}C рыжикового масла включал следующие группы сигналов: в области около 173 м. д. поглощали атомы углерода карбоксильных групп; область поглощения двойных связей находилась в интервале 127–132 м. д., причем в области около 130,4–130,5 м. д. поглощали C-13 и C-14 углероды эруковой кислоты. Углероды глициринового остатка поглощали около 69 м. д. (CH) и примерно 62 м. д. (CH₂). Метиленовые C-атомы молекулярной цепочки проявились в области 21–34 м. д., метильные углероды – около 14 м. д.

Благодаря сходству химического строения жирных кислот масел сигналы ЯМР отдельных кислот наблюдались близко друг к другу и образовывали кластеры.

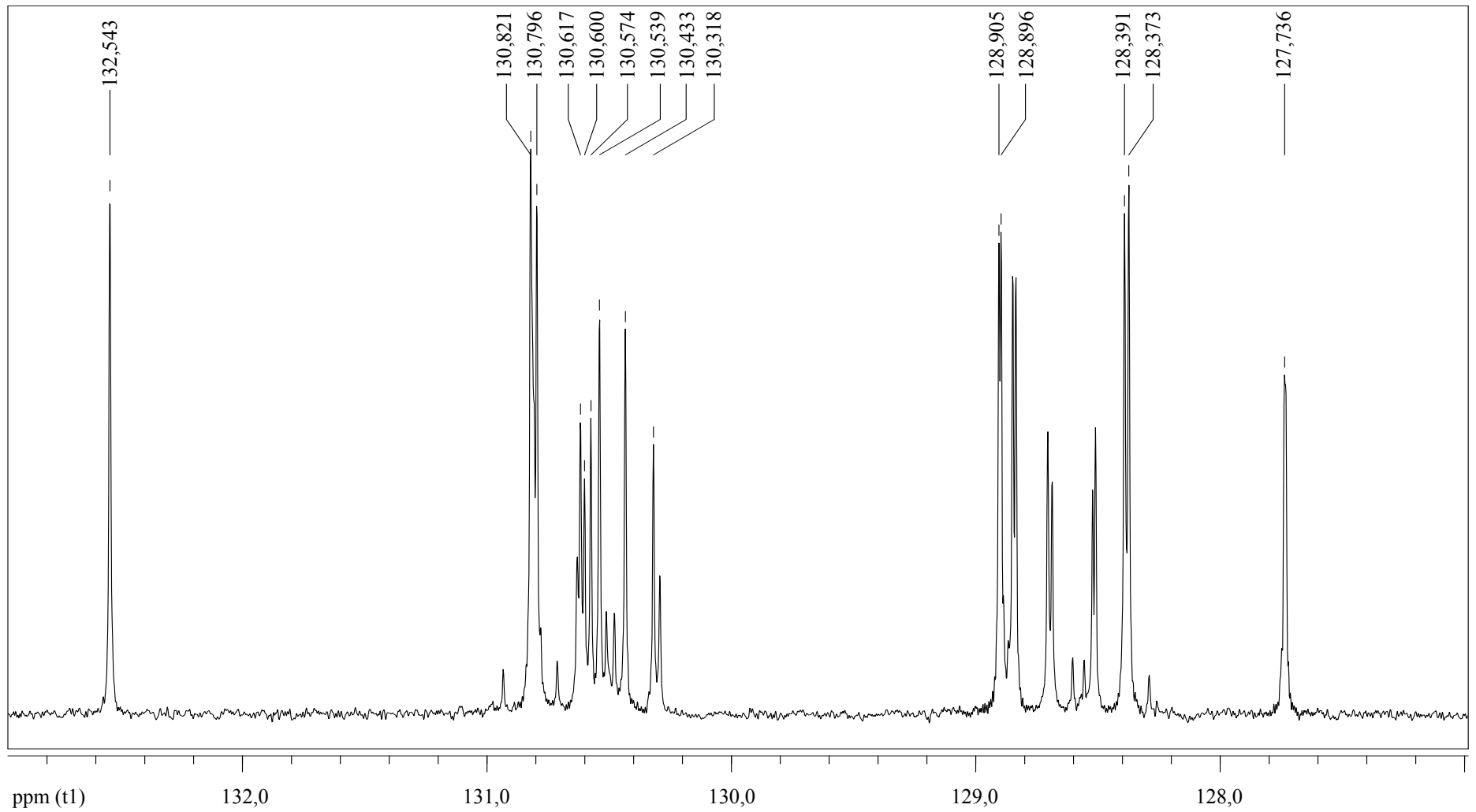


Рис. 1. Фрагмент спектра ЯМР ^{13}C рыжикового масла в CDCl_3 (область двойных связей)

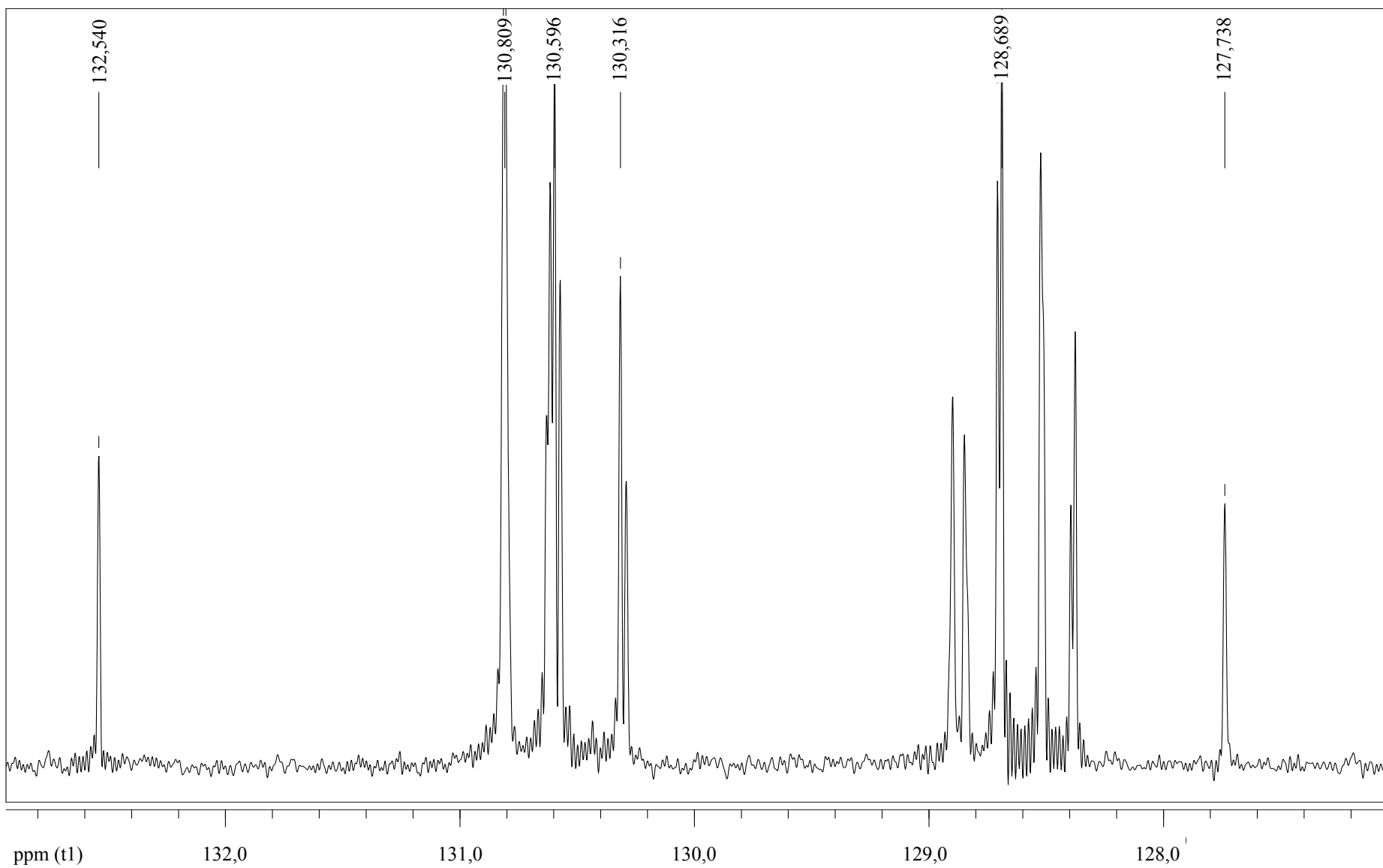


Рис. 2. Фрагмент спектра ЯМР ¹³С кукурузно-льняного масла в CDCl₃ (область двойных связей)

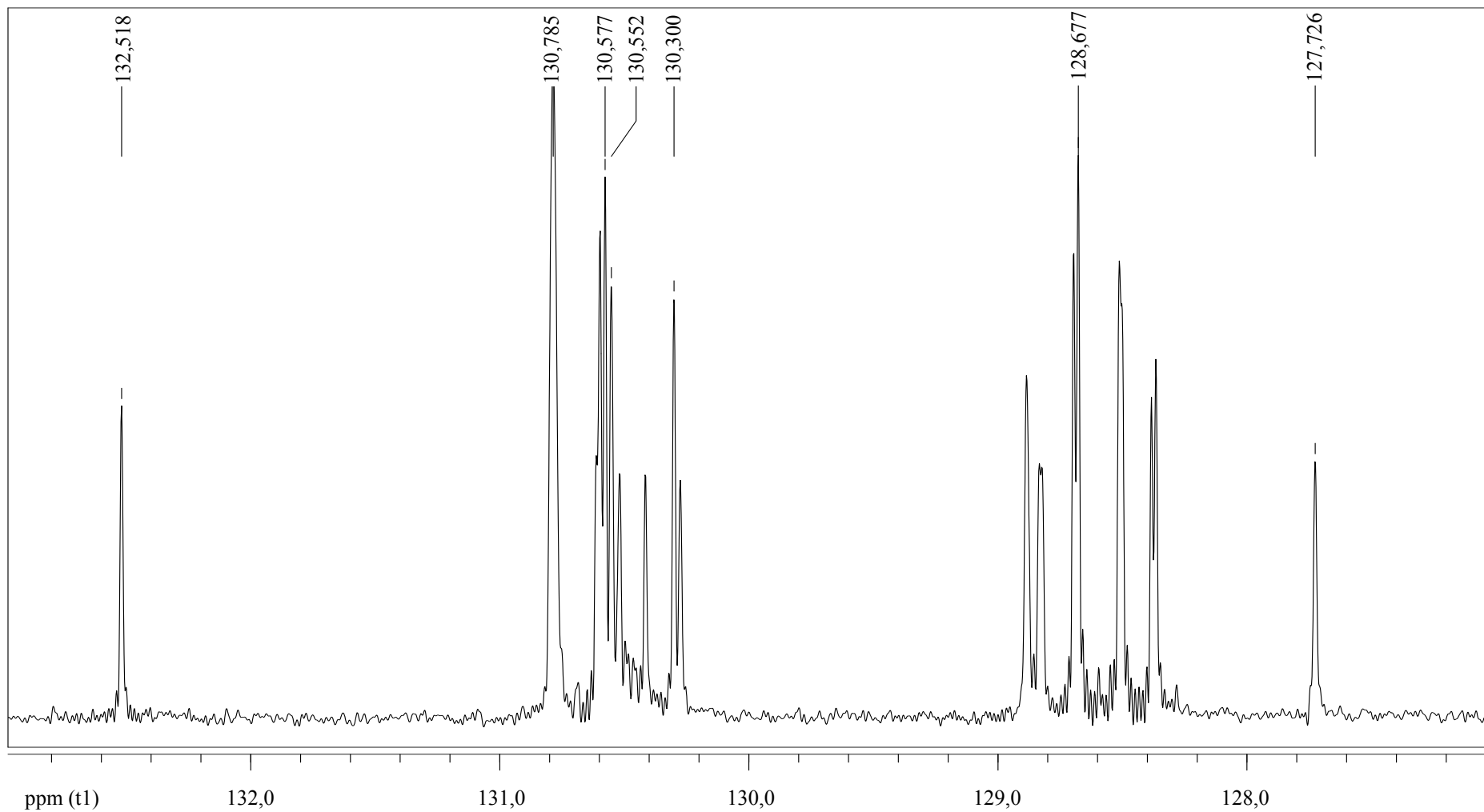


Рис. 3. Фрагмент спектра ЯМР ^{13}C кукурузно-рыжикового масла в CDCl_3 (область двойных связей)

Наиболее характеристичные сигналы имели углероды при двойных связях, что позволяло достаточно легко идентифицировать химические соединения. Поэтому рассмотрим более подробно химические сдвиги области двойных связей ацильных цепей жирных кислот купажей растительных масел на углеродных спектрах (рис. 1–3).

Как видно из фрагмента спектра рыжикового масла (рис. 1), наиболее интенсивными являются сигналы линоленовой кислоты (127,7; 128,3; 128,8; 130,7; 132,4 м. д.) – основные в данном виде масла. Сигналы линолевой (128,5; 130,6; 130,8 м. д.) и олеиновой (130,2; 130,6 м. д.) кислот менее интенсивны.

На рис. 2, 3 представлены фрагменты спектров ЯМР ^{13}C купажей растительных масел на основе кукурузного масла, предлагаемых для использования в качестве основы БАД. Как видно из полученных данных (рис. 2 и 3), на спектрах существенно изменилось соотношение сигналов всех жирных кислот. В частности, произошло значительное увеличение сигнала олеиновой кислоты как основной в кукурузном масле. Также изменилось соотношение линолевой и линоленовой кислот.

Результаты исследования состава ненасыщенных жирных кислот триглицеридов купажей растительных масел приведены на рис. 4. Как видно из полученных данных, соотношение содержания ω -6 и ω -3 жирных кислот в купажах растительных масел составило: 8 : 1 (кукурузно-рыжиковый) и 10 : 1 (кукурузно-льняной).

Сравнивая представленные результаты (рис. 1–3), основываясь на изменении интенсивности сигналов отдельных жирных кислот, можно утверждать о достигнутом соотношении содержания ω -6 и ω -3 жирных кислот в полу-

ченных купажах на уровне, соответствующем рекомендуемому.



Рис. 4. Количество ненасыщенных жирных кислот в купажах растительных масел

Заключение. Таким образом, методами ЯМР-спектроскопии и газожидкостной хроматографии детально изучен состав кукурузного, рыжикового и льняного масел. Показано, что использование данных методов позволяет значительно детализировать результаты качественного и количественного анализа. Данными спектроскопии ЯМР подтверждено оптимальное соотношение ω -6 и ω -3 полиненасыщенных жирных кислот в полученных купажах растительных масел.

Разработанные кукурузно-льняной и кукурузно-рыжиковый купажи растительных масел с оптимизированным соотношением ω -6 и ω -3 полиненасыщенных жирных кислот могут быть использованы при создании биологически активных добавок на основе растительных масел.

Литература

1. О'Брайен Р. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение. СПб.: Профессия, 2007. 752 с.
2. Myhrstad M. C. W., Retterstol K., Telle-Hansen V. H. Effect of marine n-3 fatty acids on circulating inflammatory markers in healthy subjects and subjects with cardiovascular risk factors // *InflammRes*. 2011. Vol. 60, no. 4. P. 309–319.
3. Fetterman J. W., Zdanowicz M. M. Therapeutic potential of n-3 polyunsaturated fatty acids in disease // *Am J Health Syst Pharm*. 2009. Vol. 66, no. 13. P. 1169–1179.
4. Об утверждении санитарных гигиенических нормативов правил и норм «Требования к потреблению пищевых веществ и энергии для различных групп населения Республики Беларусь»: постановление М-ва здравоохранения Респ. Беларусь, 12 нояб. 2012 г., № 180 // Нац. реестр правовых актов Респ. Беларусь. 2012. № 8/25580.
5. Нормы физиологических потребностей в энергии и пищевых веществах для различных групп населения Российской Федерации. Методические рекомендации. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. 36 с.
6. Гольберт К. А., Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. 352 с.
7. Food Industries Manual / edited by M. D. Ranken, R. C. Kill. 23rd. 1993. 604 p.

8. Discrimination of vegetable oils using NMR spectroscopy and chemometrics / R. Popescu [et al.] // *Food Control*. 2015. Vol. 48, no. 4. P. 84–90.
9. Прасолов Д. В. Разработка способов оценки качества и идентификация семян подсолнечника на основе метода ядерно-магнитного резонанса: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 01.03.04. Краснодар, 2003. 22 с.
10. Shaka A. J., Keeler J. Broadband spin decoupling in isotropic liquids // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 1987. Vol. 47, no. 19. P. 129–134.
11. Linseed oil and mixture with maleic anhydride: ^1H and ^{13}C -NMR / A. Solladie-Cavallo [et al.] // *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 2003. Vol. 80, no. 4. P. 311–314.
12. Попов К. И. Применение спектроскопии ядерного магнитного резонанса для экспрессного определения содержания непредельных жирных кислот в растительных и животных жирах // *Индустрия продуктов здорового питания – 3 тысячелетие: человек, наука, технология, экономика: тезисы докладов Международной научно-практической конференции, Москва, 24–25 февр. 1999 г.* / Изд-во МГУПП. Москва, 1999. С. 233–234.
13. Климова Н. С., Рыков Р. С., Калабин Г. А. Возможности спектроскопии ЯМР в идентификации растительных масел с лечебно-диетическими свойствами // *Актуал. пробл. экол. и природопольз.* 2004. № 5. С. 236–240.
14. Украинцева И. И. Разработка способов оценки качества и идентификации семян льна на основе метода ядерно-магнитной релаксации: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 29.03.05. Краснодар, 2004. 23 с.
15. Солонникова Н. В. Разработка способов оценки качества и идентификации семян рапса на основе метода ядерно-магнитной релаксации: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 12.01.07. Краснодар, 2006. 24 с.
16. Senouci H. Quantitative analysis of partial acylglycerols and free fatty acids in palm oil by ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy // *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 2000. Vol. 77, no. 7. P. 749–755.
17. Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава: ГОСТ 30418–96. Введ. 01.01.1998. Минск: Межгосуд. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1998. 5 с.
18. Масла растительные и жиры животные. Получение метиловых эфиров жирных кислот: ГОСТ 31665-2012. Введ. 01.02.2015. Минск: Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь, 2015. 12 с.

References

1. O'Brayen R. *Zhiry i masla. Proizvodstvo, sostav i svoystva, primeneniye* [Fats and oils. Production, composition and properties, application]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2007. 752 p.
2. Myhrstad M. C. W., Retterstol K., Telle-Hansen V. H. Effect of marine n-3 fatty acids on circulating inflammatory markers in healthy subjects and subjects with cardiovascular risk factors. *InflammRes.*, 2011, vol. 60, no. 4, pp. 309–319.
3. Fetterman J. W., Zdanowicz M. M. Therapeutic potential of n-3 polyunsaturated fatty acids in disease. *Am J Health Syst Pharm.*, 2009, vol. 66, no. 13, pp. 1169–1179.
4. On the Approval of Sanitary Norms, Regulations and Hygienic Norms „Requirements for the consumption of nutrients and energy for different groups of the population of the Republic of Belarus”. *Natsional'nyy reestr pravovykh aktov Respubliki Belarus'* [National register of legal acts of the Republic of Belarus], 2012, no. 8125580.
5. *Normy fiziologicheskikh potrebnoyey v energii i pishchevykh veshchestvakh dlya razlichnykh grupp naseleniya Rossiyskoy Federatsii. Metodicheskiye rekomendatsii* [Norms of physiological needs for energy and nutrients for various groups of the population of the Russian Federation. Guidelines]. Moscow, Federal'nyy tsentr gigieny i epidemiologii Rospotrebnadzora Publ., 2009. 36 p.
6. Gol'bert K. A. *Vvedenie v gazovuyu khromatografiyu* [Introduction to Gas Chromatography]. Moscow, Kimiya Publ., 1990. 352 p.
7. Food Industries Manual. Ed. by M. D. Ranken, R. C. Kill. 23rd. 1993. 604 p.
8. Popescu R., Costinel D., Dinca O. R., Marinescu A., Stefanescu I., Ionete R. E. Discrimination of vegetable oils using NMR spectroscopy and chemometrics. *Food Control.*, 2015, vol. 48, no. 4, pp. 84–90.
9. Prasolov D. V. *Razrabotka sposobov otsenki kachestva i identifikatsiya semyan podsolnechnika na osnove metoda yaderno-magnitnogo rezonansa. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Development of methods for assessing the quality and identification of sunflower seeds based on the method of nuclear magnetic resonance. Abstract of thesis cand. of tech. sci.]. Krasnodar, 2003. 22 p.
10. Shaka A. J., Keeler J. Broadband spin decoupling in isotropic liquids. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 1987, vol. 47, no. 19, pp. 129–134.

11. Solladie-Cavallo A., Senouci H., Jierry L., Klein A. Linseed oil and mixture with maleic anhydride: ^1H and ^{13}C -NMR. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 2003, vol. 80, no. 4, pp. 311–314.
12. Popov K. I. [The use of nuclear magnetic resonance spectroscopy for the rapid determination of unsaturated fatty acids in vegetable and animal fats]. *Tezisy dokladov Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii "Industriya produktov zdorovogo pitaniya – 3 tysyacheletiy: chelovek, nauka, tehnologiya, ekonomika"* [Abstracts of the International Scientific and Practical Conference "The industry of healthy food products – 3 millennium: people, science, technology, economy"]. Moscow, 1999, pp. 233–234 (In Russian).
13. Klimova N. S., Rykov R. S., Kalabin G. A. The possibilities of NMR spectroscopy in the identification of vegetable oils with therapeutic and dietary properties. *Aktual'nyye problemy ekologii i prirodopol'zovaniya* [Actual. problems eco and nature management], 2004, no. 5, pp. 236–240.
14. Ukraintseva I. I. *Razrabotka sposobov otsenki kachestva i identifikatsii semyan l'na na osnove metoda yaderno-magnitnoy relaksatsii. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Development of methods for assessing the quality and identification of flax seeds based on the method of nuclear magnetic relaxation. Abstract of thesis cand. of tech. sci.]. Krasnodar, 2004. 23 p.
15. Solonnikova N. V. *Razrabotka sposobov otsenki kachestva i identifikatsiya semyan rapsa na osnove metoda yaderno-magnitnogo rezonansa. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Development of methods for assessing the quality and identification of canola seeds based on the method of nuclear magnetic resonance. Abstract of thesis cand. of tech. sci.]. Krasnodar, 2006. 24 p.
16. Senouci H. Quantitative analysis of partial acylglycerols and free fatty acids in palm oil by ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 2000, vol. 77, no. 7, pp. 749–755.
17. GOST 30418–96. Vegetable oils. Method for determination of fatty acid composition. Minsk, Mezghosudarstvennyy sovet po standartizatsii, metrologii i sertifikatsii Publ., 1998. 5 p. (In Russian).
18. GOST 31665–2012. Vegetable oils and animal fats. Preparation of fatty acid methyl esters. Minsk, Gosudarstvennyy komitet po standartizatsii Respubliki Belarus' Publ., 2015. 12 p. (In Russian).

Информация об авторах

Никитенко Анастасия Николаевна – кандидат технических наук, доцент кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dennast9@mail.ru

Скаковский Евгений Доминикович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией физико-химических методов исследования. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Ламоткин Сергей Александрович – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: jossby@rambler.ru

Сербин Иван Сергеевич – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: serb_vano@mail.ru

Стрибуть Александр Викторович – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: brigantina666@mail.ru

Information about the authors

Nikitenko Anastasia Nikolaevna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Physical and Chemical Methods for Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dennast9@mail.ru

Skakovskii Evgenii Dominikovich – PhD (Chemistry), Head of the Laboratory of Physic-Chemical Methods of Research. Institute of Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13a, Sarganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Lamotkin Sergey Aleksandrovich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physical and Chemical Methods for Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: jossby@rambler.ru

Serbin Ivan Sergeevich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus) E-mail: serb_vano@mail.ru

Stribut' Aleksandr Viktorovich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus) E-mail: brigantina666@mail.ru

Поступила 05.04.2019

УДК 544.723+53.082.731

Е. А. Чижова, С. В. Шевченко, А. И. Клындюк
Белорусский государственный технологический университет

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ФЕРРОКУПРАТОВ ЛАНТАНА (ИТТРИЯ) – БАРИЯ

Изучена чувствительность керамических пленок состава $ABaCu(Fe,M)O_{5+\delta}$ ($A = La, Y$; $M = Mn, Fe, Co, Ni$) к наличию в атмосфере различных газообразных примесей. Установлена максимальная чувствительность пленок к наличию в воздухе паров C_2H_2OH , $1,4-C_4H_8O_2$ и других органических кислородсодержащих соединений (ОКС). Показана возможность использования твердых растворов феррокупратов редкоземельных элементов (РЗЭ) и бария в качестве материалов рабочих элементов химических сенсоров газов при детектировании в атмосфере следовых количеств паров ОКС, в т. ч. C_2H_2OH . Так, сенсор на основе полупроводниковых $YBaCu(Fe, Ni)O_{5+\delta}$ обладает высокой пороговой чувствительностью (10 ppm) к наличию в атмосфере паров $CH_3COCH_2COCH_3$ и C_2H_2OH , большим наклоном зависимости выходного сигнала сенсора от содержания анализируемой примеси в интервале 10^1-10^4 ppm и удовлетворительными динамическими характеристиками.

Ключевые слова: слоистые феррокупраты, твердые растворы, керамические пленки, химические полупроводниковые сенсоры газов.

E. A. Chizhova, S. V. Shevchenko, A. I. Klyndyuk
Belarusian State Technological University

GAS-SENSITIVE PROPERTIES OF THE LAYERED LANTHANUM (YTTRIUM) – BARIUM FERROCUPRATES

The sensitivity of ceramic films of the $ABaCu(Fe,M)O_{5+\delta}$ ($A = La, Y$; $M = Mn, Fe, Co, Ni$) composition to the presence of various gaseous impurities in the atmosphere was studied. The maximum sensitivity of the films to the presence of C_2H_2OH , $1,4-C_4H_8O_2$ and other organic oxygen-containing compounds (OCC) vapor in air has been established. The possibility of using ferrocuprates of rare-earth elements (REE) and barium solid solutions as materials of the working elements of chemical gas sensors when detecting trace amounts of OCC vapors in the atmosphere, including C_2H_2OH . Thus, a sensor based on semiconducting $YBaCu(Fe, Ni)O_{5+\delta}$ has a high threshold sensitivity (10 ppm) to the presence in the atmosphere of $CH_3COCH_2COCH_3$ and C_2H_2OH vapors, a large slope of the output signal of the sensor from the content of the analyzed impurity in the range of 10^1-10^4 ppm and satisfactory dynamic performance.

Key words: layered ferrocuprates, solid solutions, ceramic films, chemical semiconductor gas sensors.

Введение. Использование химических сенсоров является одним из наиболее эффективных способов мониторинга состояния окружающей среды, качества продуктов питания, диагностики физиологического состояния человека [1, 2]. Для детектирования в атмосфере воздуха различных газов широко применяют сенсоры на основе полупроводниковых оксидов металлов, как простых – SnO_2 , TiO_2 , ZnO , WO_3 и др. [1, 3–5], так и сложных – $BaTiO_3$, $BaSnO_3$, $LaFeO_3$ и др. [3, 6–8].

Несмотря на значительное количество объектов, используемых для детектирования летучих примесей в атмосфере, проблема поиска новых газочувствительных высокоселективных материалов и разработки сенсоров на их основе является весьма актуальной [3, 4, 9]. Перспективными в этом отношении считаются соединения на основе оксидов металлов переменной валентности [3]. Учитывая приведенные в [4] данные о наличии у

высокотемпературного слоистого сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ высокой чувствительности к наличию в атмосфере окислов азота (NO_x), значительное внимание нужно уделить слоистым сложным оксидам семейства перовскита.

К последним относятся твердые растворы, образующиеся при замещении в структуре слоистых перовскитных феррокупратов $RBaCuFeO_{5+\delta}$ ($R = Y, PЗЭ$) железа другими $3d$ -металлами, исследование сенсорных свойств которых представляет значительный научный и практический интерес.

В настоящей работе исследована чувствительность керамических пленок феррокупратов $ABaCu(Fe, M)O_{5+\delta}$ ($A = La, Y$; $M = Mn, Fe, Co, Ni$) к наличию в атмосфере различных газообразных примесей, а также рассмотрена возможность и перспективность использования изученных металлооксидов в качестве материалов рабочих элементов химических сенсоров газов.

Основная часть. Феррокупраты $YBaCu(Fe, M)O_{5+\delta}$ ($M = Mn, Co, Ni$) имеют тетрагональную структуру ($a = a_p = 0,384-0,388$ нм, $c \approx 2 \cdot a_p = 0,755-0,768$ нм), на воздухе термически стабильны и не претерпевают структурных фазовых превращений вплоть до 1273 К (коэффициент линейного термического расширения (КЛТР) составляет $(13-14) \cdot 10^{-6} K^{-1}$); являются антиферромагнитными полупроводниками p -типа, электропроводность которых составляет $10^{-5}-10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при $T = 300$ К, возрастает при замещении железа никелем или кобальтом и уменьшается при замещении железа марганцем; температура антиферромагнитного упорядочения (температура Нееля) для этих фаз близка к 450 К [10–12].

Структура твердых растворов $LaBaCu(Fe, M)O_{5+\delta}$ ($M = Mn, Co, Ni$) близка к кубической с параметром перовскитной ячейки $a = a_p = 0,392-0,393$ нм. Содержащийся в структуре феррокупратов лантана-бария слабосвязанный кислород ($\delta = 0,4-0,5$) на воздухе начинает интенсивно выделяться вблизи 673 К [13], что приводит к скачкообразному росту КЛТР, величина которого составляет $\approx 16 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ и $(20-21) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ для температур ниже и выше 673 К соответственно [14]. Как и феррокупраты иттрия – бария, твердые растворы $LaBaCu(Fe, M)O_{5+\delta}$ являются полупроводниками p -типа [13], величина электрической проводимости которых при 300 К на воздухе составляет $\approx (10-20) \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, увеличиваясь в целом при частичном замещении железа марганцем или никелем и уменьшаясь при частичном замещении железа кобальтом [14].

Порошки феррокупратов $YBaCuFe_{1-x}M_xO_{5+\delta}$ ($x = 0,1, M = Mn, Co; x = 0,2, M = Ni$) и $LaBaCuFe_{0,9}M_{0,1}O_{5+\delta}$ ($M = Mn, Co, Ni$) получали керамическим методом из оксидов иттрия, лантана, марганца (III), кобальта (II, III), никеля (II), железа (III) и меди (II) и карбоната бария (квалификация исходных реагентов не ниже х. ч.), взятых в нужных стехиометрических соотношениях, на воздухе при 1173–1273 К в течение 50 ч с несколькими промежуточными перетираниями. Порошки исходных реагентов предварительно прокаливали на воздухе для удаления следов атмосферной влаги ($T = 800-1200$ К).

Контроль фазового состава и идентификацию продуктов синтеза осуществляли при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактомер ДРОН-3, CuK_{α} -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (Фурье-спектрометр NexuS фирмы Thermo Nicolet). Содержание в образцах избыточного кислорода (δ) определяли при помощи химического титрования (иодометрия).

По данным РФА и ИК-спектроскопии поглощения, после заключительной стадии синтеза все образцы феррокупратов были однофазными, при этом твердые растворы $LaBaCu(Fe, M)O_{5+\delta}$ имели кубическую, а $YBaCu(Fe, M)O_{5+\delta}$ – тетрагональную структуру, что соответствует структуре базовых фаз – $LaBaCuFeO_{5+\delta}$ и $YBaCuFeO_{5+\delta}$. Рассчитанные по данным РФА значения параметров кристаллической структуры феррокупратов $ABaCu(Fe, M)O_{5+\delta}$ ($A = La, Y; M = Mn, Co, Ni$), а также величина их кислородной нестехиометрии (δ) были близки к результатам, полученным нами ранее при исследовании твердых растворов на основе феррокупратов лантана – бария [14], иттрия – бария [10–12].

Из полученных порошков феррокупратов готовили их суспензии в этиловом спирте, которые затем тонким слоем наносили на поверхность поликристаллических подложек из титаната – алюмината лантана – кальция $((La, Ca)(Al, Ti)O_3)$, высушивали на воздухе для удаления C_2H_5OH и затем спекали на воздухе при температурах 1173–1273 К в течение 2–5 ч. Сплошность пленок после спекания контролировали при помощи оптического микроскопа МБС-10 (максимальное увеличение $\times 98$), а их среднюю толщину (d) оценивали из соотношения

$$d = \frac{m_2 - m_1}{\rho_{\text{рент}} \cdot S},$$

где m_1 и m_2 – массы подложки и подложки с нанесенной пленкой, г; $\rho_{\text{рент}}$ – рентгенографическая плотность образца, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$; S – площадь поверхности пленки (подложки), см^2 .

Взвешивание производили при помощи аналитических весов ВЛР-200 (погрешность $\pm 0,0005$ г), а площадь подложки определяли микрометром. Средняя толщина пленок после спекания составляла 2–5 мкм. На поверхности пленок формировали Ag-контакты путем вжигания серебряносодержащей пасты на воздухе при 1073 К в течение 15 мин.

Исследование электросопротивления пленок феррокупратов в различных газовых средах проводили в проточной ячейке при непрерывной прокачке газа-носителя (воздух) через реактор после выдержки пленки при определенной температуре в течение 10–20 мин для стабилизации значения ее сопротивления. Температуру в электропечи регулировали регулятором температуры РИФ-101 и контролировали при помощи хромель-алюмелевой термопары, подключенной к потенциометру Р363 (точность поддержания температуры в электропечи в ходе измерений составляла ± 1 К).

Электросопротивление пленок измеряли высокоомными вольтметрами В7–53, В7–40. Подачу анализируемого газа в измерительную ячейку проводили как импульсным способом, так и непрерывно. В первом случае в проточную ячейку при помощи шприца периодически впускали различный объем (1–10 мл) пробы, содержащей определенное количество анализируемого вещества. Время нахождения пробы в реакторе при этом составляло несколько минут. Во втором случае газ-носитель (воздух) перед подачей в реактор медленно пропускали через органическую жидкость или водный раствор анализируемого вещества для насыщения носителя парами этого вещества. Содержание анализируемого вещества в ячейке варьировали в пределах 10^2 – 10^5 ppm (10^{-2} –10 об. %). Расчет отклика (ε) пленки на анализируемый газ проводили по формуле

$$\varepsilon = \frac{R_g - R_0}{R_0} \cdot 100\%,$$

где R_0 и R_g – величины электросопротивления пленки в атмосфере воздуха при отсутствии и, соответственно, при наличии в воздухе примеси анализируемого вещества.

Была изучена чувствительность пленок феррокупратов к наличию в атмосфере воздуха паров углеводородов (УВ: $C_{10}H_{22}$, C_6H_6 , $C_6H_5CH_3$), органических кислородсодержащих соединений (ОКС: C_2H_5OH , C_4H_9OH , $(CH_3)_2NCHO$, $1,4-C_4H_8O_2$, CH_3COCH_3 , $CH_3COCH_2COCH_3$, CH_3COOH), а также NH_3 в интервале температур 500–800 К.

Электропроводность пленок феррокупратов лантана (иттрия) – бария на воздухе носила полупроводниковый характер, что согласуется с данными, полученными нами ранее для объемных керамических образцов [10–14]. Введение в атмосферу воздуха паров УВ, ОКС приводило к росту электросопротивления пленок, наиболее ярко выраженному в интервале температур 600–700 К. Было найдено, что пленки на базе феррокупрата иттрия – бария проявляют низкую чувствительность к наличию в атмосфере воздуха паров УВ, $(CH_3)_2NCHO$ и NH_3 . Так, отклик пленки $YBaCuFeO_{5+\delta}$ на наличие в атмосфере $C_{10}H_{22}$, $(CH_3)_2NCHO$ и NH_3 вблизи 700 К не превышал соответственно 5,5 и 20%, а отклик пленки $YBaCuFe_{0,9}Co_{0,1}O_{5+\delta}$ на наличие как $C_{10}H_{22}$, так и NH_3 в воздухе был менее 10% при температурах 650–700 К. Чувствительность пленок на основе феррокупрата лантана – бария к наличию в атмосфере паров УВ, $(CH_3)_2NCHO$ и NH_3 была несколько выше, хотя и незначительно. Так, величина отклика пленки состава $LaBaCuFe_{0,9}Mn_{0,1}O_{5+\delta}$ на наличие в атмосфере

воздуха паров $C_{10}H_{22}$, $(CH_3)_2NCHO$ и NH_3 при 650 К составила 25,5 и 15% соответственно (при содержании анализируемого газа в атмосфере на уровне 1–10 об. %).

Значительно более высокую чувствительность (до 250% при содержании анализируемого на уровне сотен ppm) исследованные слои проявляли к наличию в атмосфере воздуха паров спиртов, кетонов и других ОКС (рис. 1). При этом более чувствительными к примесям оказались, как и при детектировании УВ, пленки на основе феррокупрата лантана – бария.

Таким образом, феррокупраты избирательны при определении в атмосфере химических соединений различных групп (ОКС на фоне УВ), тогда как селективность их при детектировании близких по природе веществ (ОКС: спирты, кетоны) мала – температуры максимального отклика пленок при определении различных ОКС близки (для $YBaCuFe_{0,8}Ni_{0,2}O_{5+\delta}$ и $LaBaCuFe_{0,9}Ni_{0,1}O_{5+\delta}$ – практически одинаковы), а величины откликов (с учетом содержания анализируемого газа в атмосфере) – сравнимы по интенсивности (рис. 1).

В работе [3] было предложено при детектировании различных газов в атмосфере использовать оксиды в области их фазового перехода (электрического, магнитного или иного), что мотивировано повышенной чувствительностью материала в области фазового перехода к внешнему воздействию. Чувствительность пленок на основе феррокупрата лантана – бария к наличию в атмосфере воздуха различных примесей максимальна вблизи 650 К. Как видно из рис. 2, именно вблизи этой температуры $LaBaCuFeO_{5+\delta}$ проявляет аномалии электрофизических (меняют знак температурные коэффициенты электропроводности ($\partial\sigma/\partial T$, с «+» на «–») и термо-ЭДС ($\partial S/\partial T$, с «–» на «+»)) и теплофизических (скачкообразное увеличение КЛТР) свойств, а также частично теряет термостабильность (начинает выделять в атмосферу слабосвязанный кислород). Полученные в данной работе результаты подтверждают перспективность использования в химической сенсорике предложенного в [3] подхода.

Величина отклика пленок $ABaCu(Fe, M)O_{5+\delta}$ ($A - Y, La$) в целом уменьшается в случае $M = Co$ и увеличивается для $M = Mn, Ni$. Последнее, видимо, связано с тем, что марганец и никель в структуре $ABaCu(Fe, M)O_{5+\delta}$ находятся (частично или полностью) в виде Mn^{4+} и Ni^{2+} [10, 12, 14], т. е. повышение чувствительности феррокупратов обусловлено увеличением концентрации электронных дефектов в этих фазах.

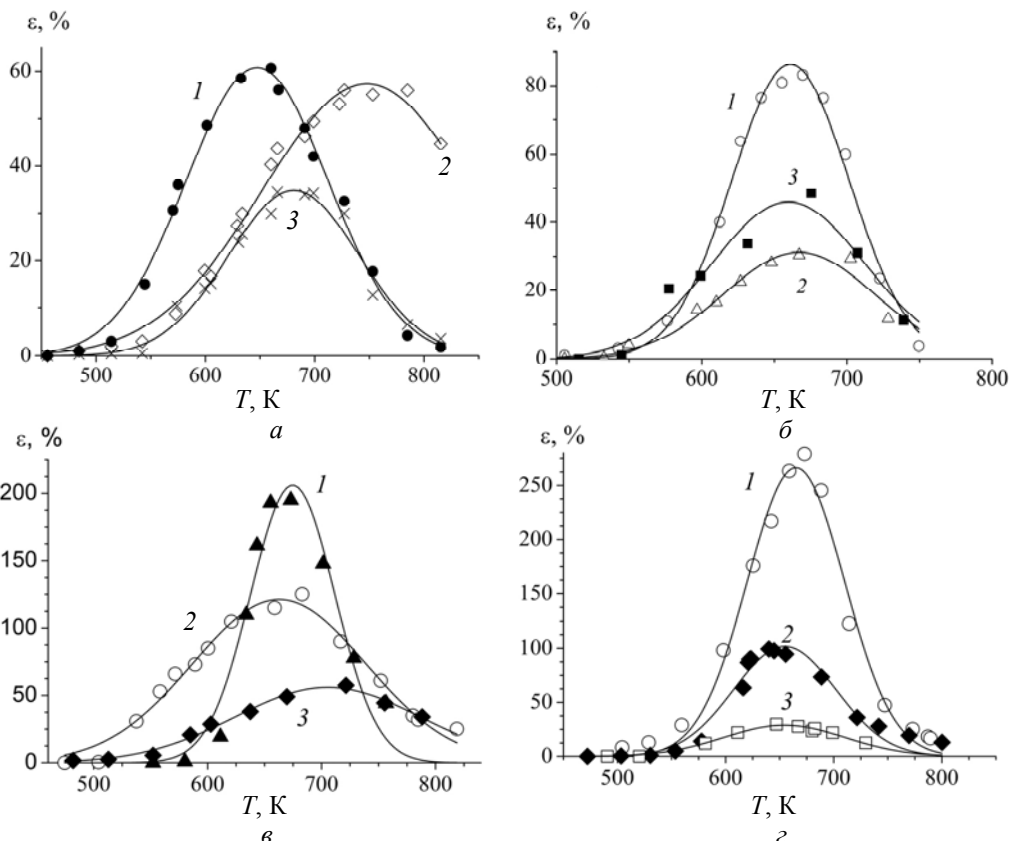


Рис. 1. Температурные зависимости отклика пленок состава:
 а – $\text{YBaCuFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$ на наличие в атмосфере воздуха паров $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ (90 ppm) (1), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1250 ppm) (2) и $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (250 ppm) (3); б – $\text{YBaCuFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{5+\delta}$ на наличие в атмосфере воздуха паров $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ (150 ppm) (1), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (750 ppm) (2) и 1,4- $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (750 ppm) (3);
 в – $\text{LaBaCuFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$ и г – $\text{LaBaCuFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$ на наличие в атмосфере воздуха паров $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ (150 ppm) (1), 1,4- $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (750 ppm) (2) и $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (75 ppm) (3)

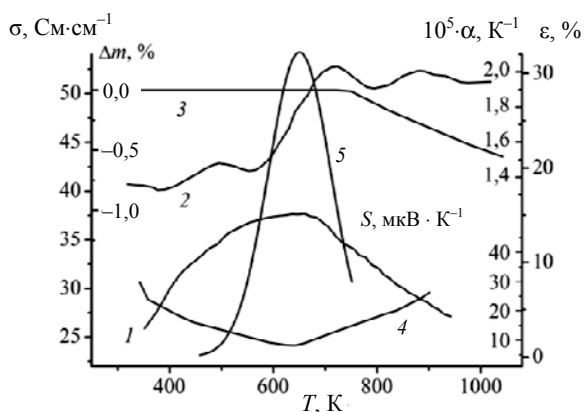


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (1), коэффициента линейного термического расширения (2), потери массы (3), коэффициента Зеебека (4) керамики феррокупрата лантана – бария $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ [14], а также отклика пленки того же состава на наличие в атмосфере воздуха паров 1,4- $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (750 ppm) (5)

Кинетику реагирования пленок на пары ОКС исследовали как при непрерывной, так и при импульсной подаче анализируемой примеси. В первом случае (рис. 3) времена отклика и возврата

сигнала к исходному значению (уровень 0,9/0,1) составляли около 4–5 мин (что сопоставимо со временем обновления атмосферы в реакторе). Значения времен t_1 и t_2 при импульсной подаче паров ОКС составляли, как правило, 2–3 мин.

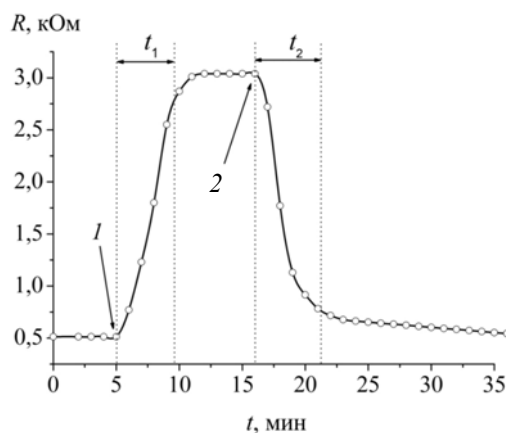


Рис. 3. Кинетика отклика пленки $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ на наличие в атмосфере воздуха паров $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (5 об. %) при 690 К:
 1 – запуск газа; 2 – отключение газа;
 t_1 – время отклика; t_2 – время возврата сигнала к исходному значению

Параллельно с резистивными измерениями регистрировали изменение температуры в припленочном пространстве. Как видно (рис. 4), взаимодействие молекул ОКС с поверхностью пленки приводит к заметному (≈ 5 К) возрастанию температуры, что, очевидно, обусловлено протеканием на поверхности пленки экзотермических реакций окисления молекул ОКС как адсорбированным на поверхности пленок, так и входящим в состав феррокупратов слабосвязанным кислородом.

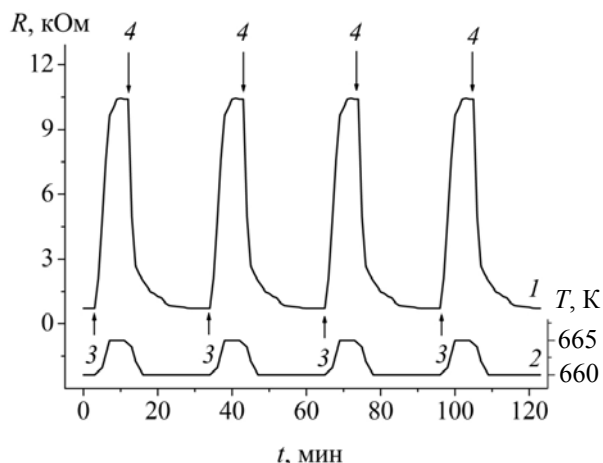


Рис. 4. Изменение электросопротивления (1) и температуры (2) пленки $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ при пропускании над ней паров $1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (5 об. %); 3 – запуск газа; 4 – отключение газа (температура в электропечи – 660 К)

Для повышения чувствительности и селективности полупроводниковых металлоксидных сенсоров газов наносят на их поверхность различными методами (лазерное испарение, магнетронное распыление и др.) частички каталитически активных благородных металлов (Pd, Pt и др.) [1, 15, 16].

Мы также попытались улучшить сенсорные характеристики пленок феррокупратов при помощи Pd-катализатора, для чего на поверхность подготовленных к измерениям пленок наносили несколько капель раствора PdCl_2 , высушивали их, а затем отжигали пленки на воздухе в течение 30 мин. Приготовленные с Pd-катализатором пленки состаривали путем 3–4-кратного термоциклирования в интервале температур 300–900 К с выдержкой 30 мин при максимальной температуре.

Нанесение на поверхность пленок Pd привело в ряде случаев к небольшому росту отклика – в 1,3 раза для $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ и 1,7 раза для $\text{YBaCuFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{5+\delta}$ на $1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ при 650 К. В остальном модификация поверхности пленок палладием привела к уменьшению отклика – в 1,3 раза при 650–700 К на $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ для

$\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$, в 2,2 раза при 600 К на $1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ для $\text{YBaCuFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{5+\delta}$ и в 5,3 раза при 650 К на $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ для $\text{YBaCuFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{5+\delta}$. Величина отклика пленок $\text{LaBaCu}(\text{Fe}, \text{M})\text{O}_{5+\delta}$ на пары ОКС во всех случаях уменьшалась. Отсутствие положительного влияния палладиевого катализатора на чувствительность пленок феррокупратов может быть обусловлено избыточностью данного метода модификации – феррокупраты иттрия – бария сами являются катализаторами окисления УВ [17].

Следует отметить, что обработка пленок раствором PdCl_2 приводила к уменьшению времен t_1 и t_2 . Ускорение процессов адсорбции / десорбции молекул ОКС на/с поверхности пленок, вероятно, обусловлено промотирующим действием микрочастиц палладия, выступающих в роли переносчиков заряда (спилловер-эффект).

Протестированные в виде пленок образцы фаз $\text{ABaCu}(\text{Fe}, \text{Ni})\text{O}_{5+\delta}$ были апробированы в качестве активных слоев элементов химических полупроводниковых сенсоров газов при детектировании в атмосфере воздуха паров ОКС ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$, $1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Активный слой наносили из водной суспензии феррокупрата на поверхность Si подложки, предварительно окисленную до SiO_2 , после чего спекали, используя для этого Pt-нагреватель рабочего элемента (РЭ). Сенсорные характеристики РЭ определяли по методике, описанной выше для пленок. Под величиной отклика рабочего элемента понимали как величину ϵ , так и отношение R_g / R_0 . Характеристики РЭ сенсора на основе $\text{YBaCuFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{5+\delta}$ при детектировании $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ приведены на рис. 5.

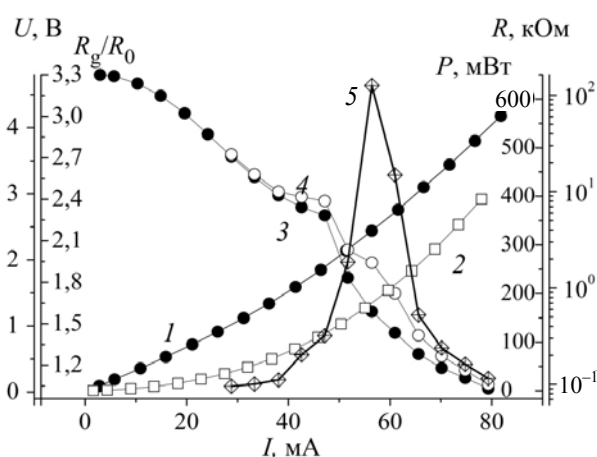


Рис. 5. Характеристики рабочего элемента газового сенсора на основе $\text{YBaCuFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{5+\delta}$:

1 – падение напряжения на нагревателе; 2 – мощность нагревателя; 3 – электросопротивление активного слоя (пленки) на воздухе; 4 – в присутствии паров $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ (740 ppm); 5 – величина отклика пленки на $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) Pt-нагревателей РЭ были нелинейными (рис. 5) и хорошо воспроизводились при многократном циклировании; значение опорного сопротивления активного слоя (R_0) РЭ в процессе эксплуатации несколько изменялось вследствие его старения. Температурные (мощностные, токовые) зависимости отклика РЭ на наличие в атмосфере паров ОКС носили экстремальный характер, при этом максимум отклика отвечал тому же интервалу температур, в котором наблюдали максимальный отклик керамических пленок, и был более ярко выражен, что, очевидно, обусловлено меньшей, чем у пленки, толщиной активного слоя.

Как видно из рис. 5–6, наибольший отклик фиксируется при мощности нагревателя 200–300 мВт. Величина отклика, а также селективность (в т. ч. по отношению к близким по природе веществам) для активных слоев РЭ были выше, чем для пленочных образцов (рис. 1, 5, 6).

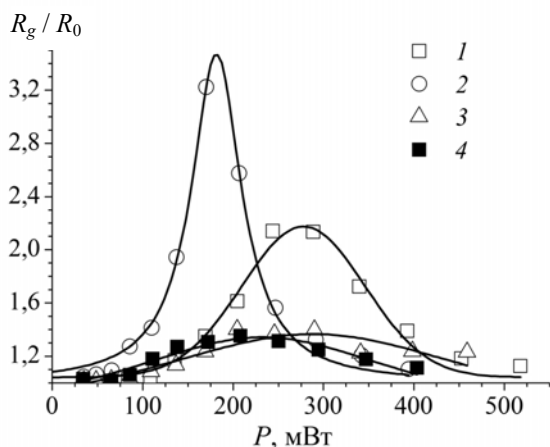


Рис. 6. Зависимости отклика газового сенсора с рабочим элементом на основе $\text{YBaCuFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{5+\delta}$ на наличие в воздухе паров:
 1 – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (0,4 об. %);
 2 – $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ (740 ppm);
 3 – NH_3 (7,9 об. %); 4 – $1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (0,4 об. %)

Концентрационные зависимости величины отклика от содержания в воздухе паров ОКС были нелинейными (рис. 7), при этом наибольший наклон зависимости выходного сигнала сенсора от содержания анализируемого газа наблюдался в интервале $10^1\text{--}10^4$ ppm при пороговой чувствительности сенсора к указанным веществам на уровне 10 ppm (рис. 8). Величины времени отклика, а также времени возврата сопротивления активного слоя к исходному значению при эксплуатации сенсора в оптимальном режиме не превышали нескольких минут, что соответствует требованиям, предъявляемым к полупроводниковым химическим газовым сенсорам.

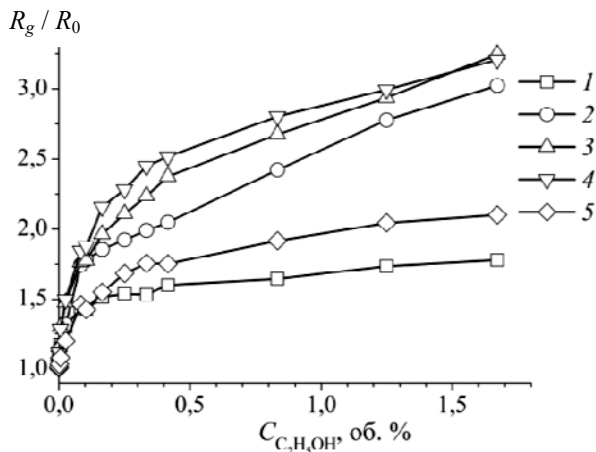


Рис. 7. Концентрационные зависимости величины отклика рабочего элемента на основе $\text{YBaCuFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{5+\delta}$ на наличие в атмосфере воздуха паров $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при различных температурах (мощностях нагревателя), К (мВт):
 1 – 630 (170); 2 – 650 (205); 3 – 665 (240);
 4 – 685 (285); 5 – 720 (390)

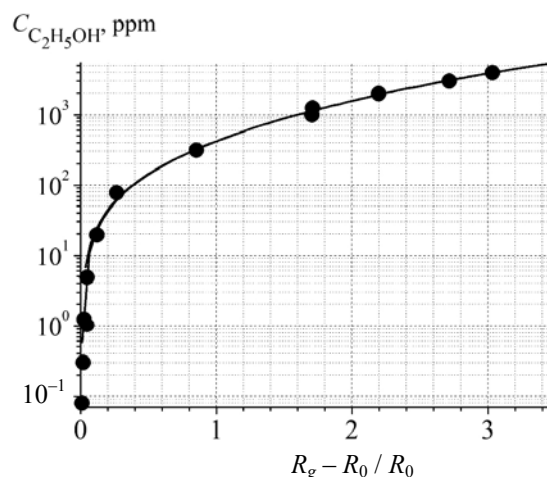


Рис. 8. Градуировочный график для определения содержания в атмосфере воздуха паров $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при помощи газового сенсора на основе $\text{YBaCuFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{5+\delta}$.
 Мощность нагревателя – 300 мВт

Как видно (рис. 7), сенсор на основе $\text{YBaCuFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{5+\delta}$ для определения содержания в атмосфере воздуха паров этанола можно использовать в интервале температур 630–720 К, что отвечает мощности нагревателя 170–390 мВт, при этом максимальный наклон зависимости $R_g / R_0 = f(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ соответствует мощности нагревателя 200–300 мВт (650–700 К).

Концентрационная зависимость отклика РЭ линеаризуется в логарифмических координатах, что соответствует уравнению

$$\lg\left(\frac{R_g}{R_0}\right) = n \cdot \lg(C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}),$$

где $C_{C_2H_5OH}$ – содержание C_2H_5OH в атмосфере; n – коэффициент, составляющий 0,20–0,25 для отклика РЭ на основе $YBaCu(Fe, Ni)O_{5+\delta}$ на наличие в воздухе C_2H_5OH в интервале 10^1 – 10^4 ppm.

Таким образом, зависимость электросопротивления пленки от содержания в атмосфере паров этанола выражается соотношением

$$R_g \approx (C_{C_2H_5OH})^{1/m} \approx (P_{C_2H_5OH})^{1/m},$$

где $m = 1/n$ ($n = 4-5$), что соответствует образованию четырех-пяти дефектов при адсорбции одной молекулы C_2H_5OH на поверхности пленки, в качестве которых выступают электроны, образующиеся при восстановлении поверхности образца за счет десорбции с нее кислорода.

Характеристики сенсора при детектировании в воздухе паров $CH_3COCH_2COCH_3$ близки к данным, полученным для C_2H_5OH .

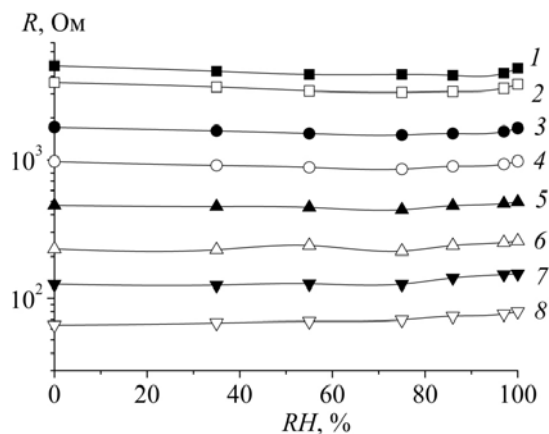


Рис. 9. Зависимости электросопротивления активного слоя газового сенсора на основе $LaBaCuFe_{0,9}Ni_{0,1}O_{5+\delta}$ от относительной влажности (RH) при различных мощностях нагревателя: 1 – 0 мВт; 2 – 2 мВт; 3 – 9 мВт; 4 – 22 мВт; 5 – 42 мВт; 6 – 70 мВт; 7 – 109 мВт; 8 – 305 мВт

Поверхностная электропроводность металлоксидных пленок может изменяться при адсорбции на их поверхности молекул H_2O , что позволяет применять такие материалы в качестве датчиков влажности [18]. Для того чтобы проверить, влияет ли H_2O , адсорбирующаяся на поверхности активного слоя, на величину его сопротивления, мы исследовали зависимости $R = f(RH)$ РЭ на основе феррокупратов лантана (иттрия) – бария. Как видно из рис. 9, сопротивление пленки $LaBaCu(Fe, Ni)O_{5+\delta}$ практически не зависит от величины относительной влажности (RH) атмосферы.

Заключение. Таким образом, в работе исследованы сенсорные свойства керамических пленок на основе феррокупратов лантана (иттрия) – бария при определении в атмосфере воздуха паров различных соединений (УВ, ОКС и др.). Установлена высокая чувствительность пленок к наличию в воздухе паров C_2H_5OH , $1,4-C_4H_8O_2$ и других органических кислородсодержащих соединений. Показано, что электросопротивление пленок слабо зависит от содержания паров H_2O в атмосфере.

Продемонстрирована возможность создания на основе феррокупратов РЭ и бария рабочих элементов химических сенсоров газов для определения содержания в атмосфере паров паров ОКС, в т. ч. C_2H_5OH . Показано, что сенсор на базе $YBaCu(Fe, Ni)O_{5+\delta}$ обладает высокой пороговой чувствительностью (10 ppm) к наличию в атмосфере паров $CH_3COCH_2COCH_3$ и C_2H_5OH , большим наклоном зависимости выходного сигнала сенсора от содержания определяемого вещества в интервале 10^1 – 10^4 ppm и приемлемыми динамическими характеристиками.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке МНТЦ (проект № В-625) и БРФФИ (гранты Х03М-049, Х06М-002), а также в рамках ГПОФИ «Кристаллические и молекулярные структуры» (задание 33).

Литература

1. Inorganic structures as materials for gas sensors / R. B. Vasiliev [et al.] // Russian Chemical Reviews. 2004. Vol. 73, no. 10. P. 939–956.
2. A review of gas sensors employed in electronic nose applications / K. Arshak [et al.] // Sensor Review. 2004. Vol. 24, no. 2. P. 181–198.
3. Перспективы использования оксидов металлов, обладающих фазовым переходом металл – полупроводник для разработки химических газовых сенсоров / Л. А. Башкиров [и др.] // Сенсор. 2003. № 2. С. 34–43.
4. Bogue R.W. The role of materials in advanced sensor technology // Sensor Review. 2004. Vol. 22, no. 4. P. 289–299.
5. Электропроводность и кинетика реагирования на среды аргона, этилового и метилового спиртов тонких оксидных пленок CoO_x и NiO_x / П. А. Тихонов [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. 2005. № 11. С. 25–30.
6. Perspectives of phase-transition based sensors and that yttrium-doped $BaTiO_3$ semiconductor with posistor effect / L. A. Bashkirov [et al.] // Sensors and Actuators B. 1999. Vol. 55. P. 65–69.

7. Perovskite-type BaSnO₃ powders for high temperature gas sensor applications / J. Cerda [et al.] // *Sensors and Actuators B*. 2002. Vol. 84. P. 21–25.
8. Бинарная оксидная система PrO_x–YO_{1,5}: физико-химические и сенсорные свойства / П. А. Тихонов [и др.] // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2006. № 6. С. 6–18.
9. Hochdurchsatzmethode zur spektroskopischen Charakterisierung resistiver Gas-Sensoren / A. Frantzen [et al.] // *Angew. Chem*. 2004. B. 116. S. 770–773.
10. Физико-химические свойства твердых растворов YBaCuFe_{1-x}Mn_xO₅ / Е. А. Чиждова [и др.] // *Вестці НАН Беларусі. Сер. хім. навук*. 2004. № 4. С. 40–45.
11. Структура и свойства твердых растворов в системе YBaCuFeO₅ – YBaCuCoO₅ / Е. А. Чиждова [и др.] // *Журн. прикладной химии*. 2005. Т. 78, № 5. С. 716–720.
12. Свойства твердых растворов YBaCuFe_{1-x}Ni_xO₅ (0 < x ≤ 0,3) / Е. А. Чиждова [и др.] // *Неорган. материалы*. 2004. Т. 40, № 12. С. 1515–1519.
13. Клындюк А. И., Чиждова Е. А. Свойства фаз RBaCuFeO_{5+δ} (R = Y, La, Pr, Nd, Sm–Lu) // *Неорган. материалы*. 2006. Т. 42, № 5. С. 611–622.
14. Клындюк А. И., Чиждова Е. А. Физико-химические свойства твердых растворов LaBaCuFe_{1-x}Me_xO_{5+δ} (Me = Mn, Co, Ni; x = 0,05, 0,10) // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2007. № 4. С. 12–17.
15. Influence of the doping method on the sensitivity of Pt-doped screen-printed SnO₂–sensors / C. Bittencourt [et al.] // *Sensors and Actuators B*. 2004. Vol. 97, no. 1. P. 67–73.
16. Influence of noble metals on the structural and catalytic properties of Ce-doped SnO₂ systems / I. T. Weber [et al.] // *Sensors and Actuators B*. 2004. Vol. 97, no. 1. P. 31–38.
17. Сенсорные и каталитические свойства твердых растворов на основе YBaCuFeO₅: материалы Междунар. науч.-техн. конф. «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов». Минск, 2003. С. 317–319.
18. Arshak K., Tworney K. T. Thin films of In₂O₃/SiO for Humidity Sensing Applications // *Sensors*. 2002. No. 2. P. 205–218.

References

1. Vasiliev R. B., Ryabova L. I., Rumyantseva M. N., Gaskov A. M. Inorganic structures as materials for gas sensors. *Russian Chemical Reviews*. 2004, vol. 73, no. 10, pp. 939–956.
2. Arshak K., Moore E., Lyons G. M., Harris F., Clifford S. A review of gas sensors employed in electronic nose applications. *Sensor Review*. 2004, vol. 24, no. 2, pp. 181–198.
3. Bashkirov L. A., Bardi U., Gun'ko J. K., Zharsky I. M., Petrov G. S., Shishkin N. Y., Klyndyuk A. I., Bahamazava N. V., Chebotar O. A., Cherkasov V. A., Kurhan S.V., Kosov D. V., Kunitski L. I. Prospects for the use of metal oxides with a metal – semiconductor phase transition for the development of chemical gas sensors. *Sensor [Sensor]*, 2003, no. 2, pp. 34–43 (In Russian).
4. Bogue R. W. The role of materials in advanced sensor technology. *Sensor Review*. 2004, vol. 22, no. 4, pp. 289–299.
5. Tikhonov P. A., Nakusov A. T., Bykov V. N., Plamyadyala N. V., Rodionov V. S. Electrical conductivity and kinetics of reaction to argon, ethyl and methyl alcohols thin oxide films of CoO_x and NiO_x. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika [Refractories and technical ceramics]*, 2005, no. 11, pp. 25–30 (In Russian).
6. Bashkirov L. A., Shishkin N. Y., Kurbachev O. I., Chebotar O. A., Zharsky I. M. Perspectives of phase-transition based sensors and that yttrium-doped BaTiO₃ semiconductor with posistor effect. *Sensors and Actuators B*. 1999, vol. 55, pp. 65–69.
7. Cerda J., Arbiol J., Dezanneau G., Diaz R., Morante J. R. Perovskite-type BaSnO₃ powders for high temperature gas sensor applications. *Sensors and Actuators B*. 2002, vol. 84, pp. 21–25.
8. Tikhonov P. A., Domanski A. I., Drozdova I. A., Bykov V. N., Plamyadyala N. V., Rastegaev P. V., Khurumov P.V. Binary oxide system PrO_x–YO_{1,5}: physicochemical and sensory properties. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika [Refractories and technical ceramics]*, 2006, no. 6, pp. 6–18 (In Russian).
9. Frantzen A., Scheidtmann J., Frenzer G., Maier W. F., Jockel J., Brintz T., Sanders D., Simon U. Hochdurchsatzmethode zur spektroskopischen Charakterisierung resistiver Gas – Sensoren. *Angew. Chem*. 2004, b. 116, ss. 770–773.
10. Chizhova E. A., Klyndyuk A. I., Bashkirov L. A., Petrov G. S., Makhnach L. V., Nekrashevich E. M. Physico-chemical properties of solid solutions YBaCuFe_{1-x}Mn_xO₅. *Vestsi NAN Belarusi. Ser. khim. nauk [News NAS Belarus. Series of Chemical Science]*, 2004, no. 4, pp. 40–45 (In Russian).
11. Chizhova E. A., Klyndyuk A. I., Bashkirov L. A., Petrov G. S., Yanushkevich K. I. Structure and Properties of Solid Solutions in the System YBaCuFeO₅ – YBaCuCoO₅. *Zhurnal prikladnoy khimii [Russian Journal of Applied Chemistry]*, 2005, vol. 78, no. 5, pp. 702–706 (In Russian).

12. Chizhova E. A., Klyndyuk A. I., Bashkirov L. A., Petrov G. S., Makhnach L. V. Properties of $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 0,3$) Solid Solutions. *Neorgan. materialy* [Inorganic Materials], 2004, vol. 40, no. 12, pp. 1331–1335 (In Russian).
13. Klyndyuk A. I., Chizhova E. A. Properties of $\text{RBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($R = \text{Y, La, Pr, Nd, Sm-Lu}$). *Neorgan. materialy* [Inorganic Materials], 2006, vol. 42, no. 5, pp. 550–561 (In Russian).
14. Klyndyuk A. I., Chizhova E. A. Physicochemical Properties of Solid Solutions $\text{LaBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me} = \text{Mn, Co, Ni}$; $x = 0,05, 0,10$). *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika* [Refractories and technical ceramics], 2007, no. 4, pp. 12–17 (In Russian).
15. Bittencourt C., Llobet E., Ivanov P., Correig X., Vilanova X., Brezmes J., Hubalek J., Malysz K., Pireaux J. J., Calderer J. Influence of the doping method on the sensitivity of Pt-doped screen-printed SnO_2 -sensors. *Sensors and Actuators B*, 2004, vol. 97, no. 1, pp. 67–73.
16. Weber I. T., Valentini A., Probst L. F. D., Longo E., Leite E. R. Influence of noble metals on the structural and catalytic properties of Ce-doped SnO_2 systems. *Sensors and Actuators B*, 2004, vol. 97, no. 1, pp. 31–38.
17. Chizhova E. A., Klyndyuk A. I., Petrov G. S., Bashkirov L. A., Shvaro L.V., Radyun S.L. Sensory and catalytic properties of solid solutions based on YBaCuFeO_5 . *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii ("Noveyshiye dostizheniya v oblasti innovatsionnogo razvitiya v khimicheskoy promyshlennosti i proizvodstve stroitel'nykh materialov")* [Materials of International Conference ("Innovations in chemical industry and building materials production")]. Minsk, 2003, pp. 317–319 (In Russian).
18. Arshak K., Tworney K. T. Thin films of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}$ for Humidity Sensing Applications. *Sensors*, 2002, no. 2, pp. 205–218.

Информация об авторах

Чижова Екатерина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: chizhova@belstu.by

Шевченко Светлана Валерьевна – кандидат химических наук, ассистент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shevchenko@belstu.by

Клындюк Андрей Иванович – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: klyndyuk@belstu.by

Information about the authors

Chizhova Yekaterina Anatol'yevna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physical, Colloid and Analytic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chizhova@belstu.by

Shevchenko Svetlana Valer'yevna – PhD (Chemistry), assistant lecturer, the Department of Physical, Colloid and Analytic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchenko@belstu.by

Klyndyuk Andrey Ivanovich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physical, Colloid and Analytic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: klyndyuk@belstu.by

Поступила 12.05.2019

УДК 666.973.6/666.972.16

А. А. Мечай, Е. И. Барановская, Ю. А. Климош, М. П. Ковалёнок
Белорусский государственный технологический университет

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СУЛЬФОМИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АВТОКЛАВНОГО ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА

Данная работа посвящена разработке составов модифицированного ячеистого бетона с улучшенными физико-механическими и теплофизическими характеристиками за счет целенаправленного изменения состава продуктов его твердения, в том числе при использовании техногенного сырья. Установлено, что при использовании добавки РСАМ (расширяющий сульфo-алюминатный модификатор) в составах ячеистобетонных смесей изменяются состав и структура продуктов гидросиликатного твердения. При этом прочность бетона с марками по плотности D300–D400 при дозировке добавки 2,0–4,0% от массы сухих компонентов повышается в 1,3–1,7 раза по сравнению с контрольными составами. Использование в составе сырьевой смеси специально синтезированных модельных добавок $(3(\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)\cdot\text{CaSO}_4, 3\text{CaO}\cdot 3(0,5\text{Al}_2\text{O}_3 \times 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot\text{CaSO}_4, 3(\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot\text{CaSO}_4)$ приводит к повышению прочности бетона. При этом максимальным показателем коэффициента конструктивного качества (ККК) обладают образцы, содержащие в своем составе 2,0–2,5 мас. % сульфoалюмоферрита кальция (прочность по сравнению с контрольным образцом увеличивается в 2,1–2,3 раза). Разработан состав сульфoалюмоферритной добавки на основе железистого кека (отход ООО «Николаевский глиноземистый завод»). При использовании добавки на основе железистого кека прочность ячеистого бетона по сравнению с контрольными образцами увеличивается в 2,5–2,6 раза – для марки D300, в 1,8–1,9 – для марки D400. Проведенный рентгенофазовый анализ, а также изучение структуры ячеистого бетона с помощью электронной микроскопии позволили установить положительное влияние сульфoминеральных добавок на процесс формирования продуктов гидросиликатного твердения.

Ключевые слова: автоклавный ячеистый бетон, низкоосновные гидросиликаты кальция, этрингит, прочность, структура

A. A. Mechay, E. I. Baranovskaya, Yu. A. Klimash, M. P. Kovalionok
Belarusian State Technological University

IMPACT OF SULFO-MINERAL ADDITIVES ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF AUTOCLAVE AERATED CONCRETE

The present article is dedicated to the issues related to development of modified aerated concrete with improved physical, mechanical and thermophysical properties obtained due to target-directed change in composition of its hardening products, including application of technogenic raw materials. It was found out that using of expanding sulfoaluminate modifier (ESAM) in compositions of aerated concrete mixtures causes changes in composition and structure of hydro-silicate hardening products. Upon that concrete with D300 – D400 density grades which was modified by the additive (dosage of the additive is 2.0–4.0 % of dry components mass) has strength which by 1.3–1.7 times surpasses the strength of reference mixtures. Incorporating of specially synthesized model additives $(3(\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)\cdot\text{CaSO}_4, 3\text{CaO}\cdot 3(0,5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot\text{CaSO}_4, 3(\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot\text{CaSO}_4)$ into raw materials mixture's composition results in growth of concrete's strength. Moreover maximum strength-density ratio (SDR) index have samples which contain 2.0–2.5 mass percent of calcium sulfoaluminaferrite (compared with reference sample, these samples have strength increased by 2.1–2.3 times). Composition of sulfoaluminaferrite additive was developed on the base of ferrous cake (this waste was taken at LLC “Nikolaevskiy Glinozemniy Zavod” plant). Compared with reference samples, additive based on ferrous cake increases strength of aerated concrete by 2.5–2.6 times (for density grade D300) and by 1.8–1.9 times (for density grade D400). Application of X-ray phase analysis and studying of aerated concrete structure with electronic microscopy enabled to find out positive impact of sulfo-mineral additives on process of forming of hydro-silicate hardening products.

Key words: autoclave aerated concrete, low-basic calcium hydro-silicates, ettringites, strength, structure.

Введение. Совершенствование технологии автоклавного газобетона, в первую очередь с низкой плотностью, – одно из основных на-

правлений как в производстве, так и в науке. На сегодняшний день в Республике Беларусь и странах ближнего зарубежья автоклавный

газобетон является одним из самых массовых стеновых строительных материалов. Однако невысокая прочность изделий с пониженной плотностью заставляет искать новые подходы к проектированию составов сырьевых смесей, а также оптимальные технологические параметры производства газобетона. Поэтому особого внимания заслуживает использование добавок, улучшающих физико-механические характеристики готовых изделий.

Актуальность исследований в данном направлении связана также с введением в Беларуси Европейских норм в строительстве и обеспечением новых требований к нормативному сопротивлению теплопередаче ограждающих конструкций, заложенных в изменении № 1 к ТКП 45-2.04-43-2006 «Строительная теплотехника. Строительные нормы проектирования», — не менее $3,2 \text{ м}^2 \cdot \text{°C}/\text{Вт}$. На сегодняшний день предприятиями страны выпускается в основном ячеистый бетон с маркой по плотности D500, которая не обеспечивает требуемое значение коэффициента термического сопротивления, а бетон марок D200–D350 не обладает достаточной прочностью и не может использоваться в качестве стенового материала.

Некоторые технологические подходы к химизации составов ячеистобетонных смесей ввиду родственности вяжущих систем можно позаимствовать из технологии тяжелого цементного бетона. В связи с этим практический интерес представляет анализ результатов использования специально синтезированных добавок в тяжелых цементных бетонах и растворах относительно возможности их применения в ячеистобетонных смесях.

Для получения расширяющихся составов на основе портландцементов в бетонные смеси вводят различные расширяющие добавки: комплексные, увеличивающие свой объем от взаимодействия друг с другом и практически не вступающие в химическое взаимодействие с минералами цементного клинкера; добавки, увеличивающие свой объем и способные вступать в химическое взаимодействие с минералами цементного клинкера; добавки, вступающие в прямое взаимодействие с минералами цементного клинкера с образованием этtringита.

В большинстве случаев эффект расширения цементных вяжущих систем связан с образованием и ростом кристаллов этtringита, что в определенных условиях приводит также к повышению прочности бетона [1–3]. В настоящее время для получения бетонов с компенсированной усадкой и самоупрочением широко используются добавки на сульфатно-алюминатной основе. Существует целая область научных исследований, посвященная изучению процес-

сов гидратации и твердения в таких вяжущих системах [1–5].

В Республике Беларусь в промышленном масштабе получена освоение технология расширяющего сульфоалюминатного модификатора для растворов и бетонов с компенсированной усадкой и самоупрочением, который выпускается в настоящее время в соответствии с СТБ 2092-2010 «Добавка РСАМ для бетонов и строительных растворов». РСАМ получают помолотом до требуемой удельной поверхности гранул, полученных путем обжига до неполного спекания при температуре 1050–1150°С сырьевой смеси, приготовленной из фосфогипса, глины и мела. Фазовый состав данной добавки позволяет предположить возможность ее использования для управления составом и микроструктурой продуктов гидросиликатного твердения при гидротермальной обработке ячеистого бетона для увеличения его прочности. При этом РСАМ применительно к исследуемой системе может нуждаться в корректировке состава.

Несмотря на многочисленные исследования в области использования сульфоминеральных добавок в составе цементных бетонов и растворов, в ячеистом бетоне как в более сложной и многофакторной системе механизм действия указанных добавок будет иметь свои особенности, что представляет безусловный научный интерес. Исходя из вышеизложенного, целью данной работы явилась разработка составов модифицированного ячеистого бетона с улучшенными физико-механическими и теплофизическими характеристиками за счет целенаправленного изменения состава продуктов его твердения, в том числе при использовании техногенного сырья.

Основная часть. В качестве добавок, регулирующих синтез гидросиликатов кальция в автоклавном ячеистом бетоне, были синтезированы и исследованы расширяющий сульфоалюминатный модификатор (РСАМ), модельные добавки с высоким содержанием действующих веществ и сульфоалюмоферритная добавка (САФД) на основе железистого кека.

Для изучения влияния РСАМ на структуру и основные физико-механические свойства ячеистого бетона был воспроизведен состав этой добавки согласно СТБ 2092-2010. В качестве сырья были использованы фосфогипс ОАО «Гомельский химический завод», глина месторождения «Лукомль» и мел месторождения «Колядичи». Выбор сырьевых материалов и их массовое соотношение были обусловлены максимально возможным образованием при твердофазовом спекании в исследуемой системе сульфоминеральных фаз (сульфоалюмината кальция $3(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaSO}_4$, сульфосиликата кальция $2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot \text{CaSO}_4$, сульфоалюмоферрита

кальция $3\text{CaO}\cdot 3(\text{xAl}_2\text{O}_3\cdot(1-\text{x})\text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot\text{CaSO}_4$ и сульфогеррита кальция $3(\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot\text{CaSO}_4$.

Для исследований использовалась добавка РСАМ, ранее разработанная для модифицирования растворов и бетонов с компенсированной усадкой [2–4]. Методом пластического формования из сырьевой смеси, включающей 55 мас. % фосфогипса, 30 мас. % глины и 15 мас. % мела (в пересчете на сухое вещество), были приготовлены гранулы диаметром 1,0–1,5 см с влажностью 14–16%. Сушка материала осуществлялась в сушильном шкафу при температуре 100°C, обжиг – в лабораторной электрической муфельной печи при температуре 1000°C и времени выдержки 20 мин. После естественного охлаждения на воздухе производился помол обожженных гранул в лабораторной мельнице марки Retsch РМ 100 при частоте вращения цилиндра 450 об/мин до остатка на сите № 008 4–6%.

Химический состав РСАМ, синтезированного в лабораторных условиях, представлен в табл. 1.

Исходя из результатов рентгенофазового анализа установлено, что РСАМ имеет сложный минералогический состав. На рентгенограммах (рис. 1) четко идентифицируются рефлексы ангидрита CaSO_4 ($d = 0,350; 0,285; 0,280; 0,247; 0,232; 0,221; 0,218; 0,199; 0,193; 0,187; 0,164$ нм), $\beta\text{-SiO}_2$ ($d = 0,285; 0,247; 0,140$ нм), сульфосиликата кальция $2(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot\text{CaSO}_4$ ($d = 0,335; 0,285; 0,221; 0,175; 0,135$ нм) и сульфоалюмината кальция $3(\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)\cdot\text{CaSO}_4$ ($d = 0,325; 0,298; 0,270; 0,152$ нм).

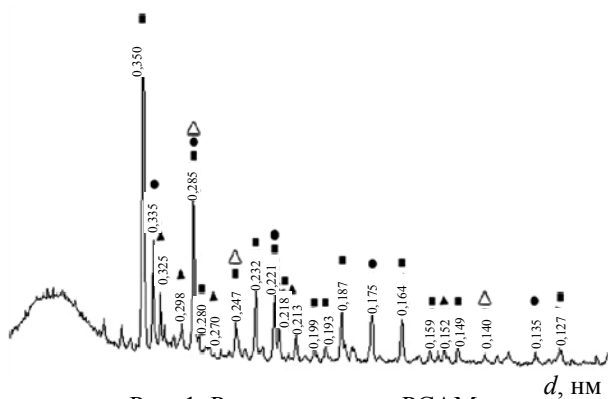


Рис. 1. Рентгенограмма РСАМ:

■ – ангидрит CaSO_4 ; ● – сульфосиликат кальция $2(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot\text{CaSO}_4$; ▲ – сульфоалюминат кальция $3(\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)\cdot\text{CaSO}_4$; ▽ – $\beta\text{-SiO}_2$

Однако, помимо рефлексов, отнесенных к указанным соединениям, присутствуют другие

дифракционные отражения, однозначная идентификация которых затруднена.

На электронно-микроскопических снимках структуры спека РСАМ (рис. 2, а) отчетливо видны кристаллы в виде коротких табличек, характерные для ангидрита (CaSO_4), что подтверждается данными микрорентгеноспектрального анализа.

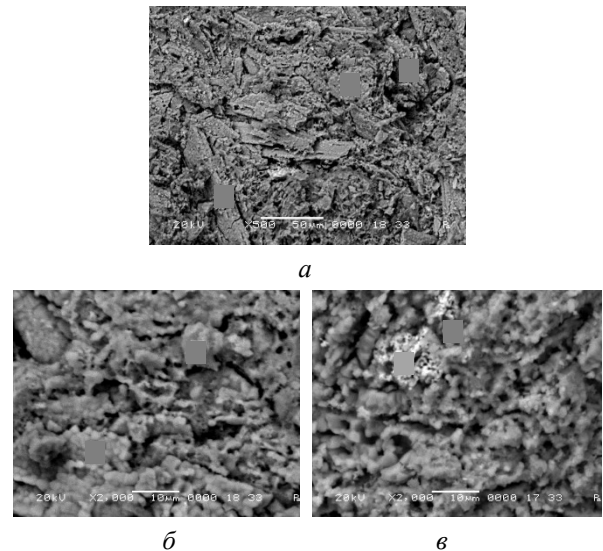


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки РСАМ:

а – увеличение $\times 500$; б, в – увеличение $\times 2000$

При помощи микрорентгеноспектрального анализа было подтверждено наличие сульфоминеральных фаз (сульфосиликата кальция $2(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot\text{CaSO}_4$ и сульфоалюмината кальция $3(\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)\cdot\text{CaSO}_4$). В составе сульфоалюмината кальция обнаружено присутствие железа, образующего твердые растворы замещения, что подтверждает предположение о возможном образовании в данной системе сульфоалюмоферритов и сульфогерритов кальция.

Результаты исследования химического и минералогического составов РСАМ явились предпосылкой для использования указанной добавки в составе ячеистобетонных смесей. Предположительно такие соединения, как сульфоалюминаты, сульфосиликаты и сульфоалюмоферриты кальция, будут способствовать интенсификации процесса гидросиликатного твердения и химическому армированию цементующего вещества межпоровых перегородок бетона кристаллами этрингитоподобных фаз.

Таблица 1

Химический состав РСАМ

Содержание оксидов, мас. %							
SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O
16,02	42,69	5,30	2,30	0,37	32,09	0,72	0,51

В качестве основных сырьевых материалов для получения ячеистого бетона автоклавного твердения использовались портландцемент М400–М500 (ГОСТ 1078) без активных минеральных добавок с содержанием трехкальциевого силиката – не менее 50%, трехкальциевого алюмината – не более 6% (удельная поверхность не менее 3000 см²/г, начало схватывания – не позднее 2 ч, конец – не позднее 4 ч после затворения); известь негашеная кальциевая с содержанием активных СаО и MgO – не менее 70%, в том числе MgO – не более 5% (количество пережога – не более 2%, скорость гашения – от 5 до 15 мин); песок кварцевый с содержанием кварца не менее 70%, щелочей (в пересчете на Na₂O) – не более 2,7%, сернистых и сернокислых соединений (в пересчете на SO₃) – не более 0,5%, пылевидных, илстых и глинистых частиц – не более 5%; алюминиевая пудра (ПАП-1) в соответствии с СТБ 1570-2005.

Добавка в виде порошка вводилась в состав ячеистобетонной смеси, рассчитанной на получение бетона с диапазоном плотностей 300–400 кг/м³. Дозировка составляла 0–5% от массы сухих компонентов. Образцы ячеистого бетона подвергались гидротермальной обработке в лабораторном автоклаве по режиму: подъем температуры и давления – 1 ч 30 мин, изотермическая выдержка – 6 ч, снижение давления и температуры, выпуск пара – 40 мин при избыточном давлении насыщенного водяного пара 1,0 МПа. Основные физико-механические свойства бездобавочных (контрольных) образцов ячеистого бетона и образцов бетона, в сырьевую смесь которого вводился РСАМ, приведены в табл. 2. Для оценки прочностной эффективности материала использовался такой объективный показатель, как коэффициент конструктивного качества (ККК), представляющий собой отношение предела прочности при сжатии к квадрату средней плотности материала [6].

Из табл. 2 видно, что введение в состав ячеистого бетона исследуемой добавки приводит к увеличению его прочности в среднем в 1,3–1,5 раза для марки по плотности D300, в 1,6–1,7 – для марки D400, что связано, очевидно, с изменением состава и структуры продуктов гидросиликатного твердения в процессе гидротермальной обработки.

Было изучено влияние РСАМ на изменение состава и структуры продуктов гидросиликатного твердения автоклавного ячеистого бетона. В качестве исследуемого образца был использован модифицированный бетон, сырьевая смесь которого содержала 3 мас. % РСАМ оптимального состава. Как видно из результатов

рентгенофазового анализа (рис. 3), повышение прочностных характеристик ячеистого бетона, модифицированного добавкой РСАМ, по сравнению с контрольным можно объяснить увеличением склонности к кристаллизации гидросиликатной матрицы за счет образования дополнительного количества низкоосновных гидросиликатов кальция, в том числе тоберморита 5CaO·6SiO₂·5H₂O.

Таблица 2

Физико-механические свойства ячеистого бетона с различным содержанием РСАМ

Содержание добавки, мас. %	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа	ККК
Марка по плотности D300			
0	312,2	0,52	53,4
1	317,1	0,60	59,7
2	314,4	0,65	65,8
3	310,9	0,79	81,7
4	312,6	0,77	78,8
5	321,1	0,76	73,7
Марка по плотности D400			
0	398,3	0,78	49,2
1	387,6	0,90	59,9
2	397,2	1,24	78,6
3	394,3	1,32	84,9
4	395,6	1,33	84,9
5	411,8	1,00	59,0

Рентгенограмма модифицированного образца по сравнению с контрольным характеризуется уменьшением рефлексов β-SiO₂ ($d = 0,343; 0,228$ нм) и значительным увеличением рефлексов тоберморита ($d = 1,138; 0,548; 0,308; 0,298; 0,228; 0,200; 0,167; 0,145; 0,137$ нм), что свидетельствует о большей степени взаимодействия компонентов в системе Ca(OH)₂ – SiO₂ – H₂O. Кроме того, зафиксированы дополнительные дифракционные отражения этtringита ($d = 0,443; 0,281; 0,278; 0,223; 0,200; 0,160$ нм), что согласуется с данными [7] о возможности образования этtringита в составе ячеистого бетона при избыточном давлении насыщенного водяного пара в автоклаве 0,8 МПа. Общий фон дифракционных отражений на рентгенограмме модифицированного образца является более интенсивным. Таким образом, можно предположить, что фазовый состав РСАМ оказывает значительное влияние на процессы гидросиликатного твердения бетона за счет образования игольчатых кристаллов гидросиликатов кальция и этtringитоподобных соединений, которые могут являться центрами кристаллизации и производить химическое армирование твердеющей системы.

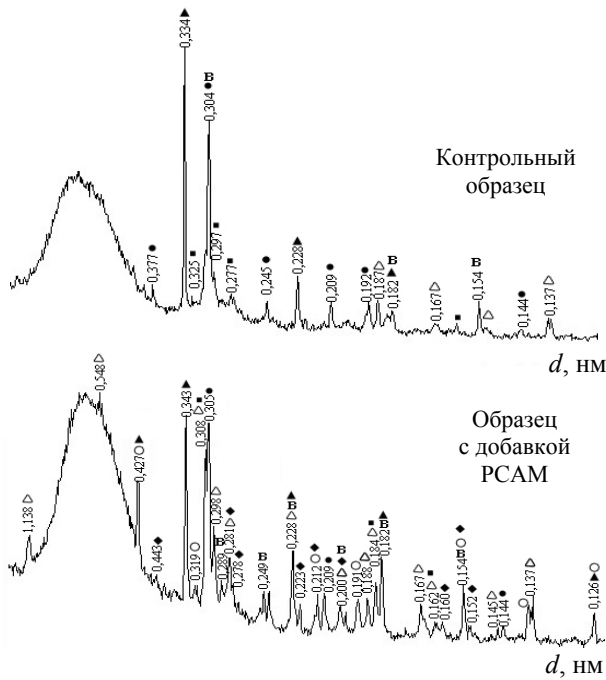


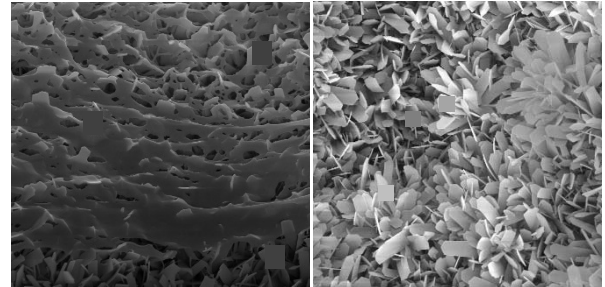
Рис. 3. Рентгенограммы ячеистого бетона:
 ▲ – β-кварц; ● – кальцит CaCO₃;
 ○ – CaO·Al₂O₃·2SiO₂·4H₂O, В – CSH(I);
 ◆ – 3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O;
 Δ – 5CaO·6SiO₂·5H₂O; ■ – 6CaO·6SiO₂·H₂O

Анализ электронно-микроскопических снимков наиболее характерных участков структуры бетона (рис. 4) показал, что введение в состав ячеистобетонной смеси добавки РСАМ приводит к образованию алюминий- и железозамещенных гидросиликатов кальция и обеспечивает повышение их кристаллизационной способности. Эта закономерность подтверждается как для низкоосновных (тоберморитовая фаза, увеличение ×3000, ×5000), так и для высокоосновных гидросиликатов кальция (увеличение ×20 000).

Образец модифицированного ячеистого бетона отличается наличием кристаллов тоберморита больших размеров (длина 4–7 мкм), в то время как в контрольных образцах фиксируются кристаллы длиной 3–4 мкм, а также скопления аморфной тоберморитовой фазы.

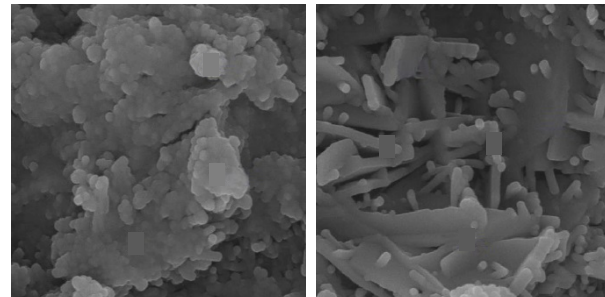
Степень закристаллизованности в локальных областях материала межпоровых перегородок (увеличение ×20 000) контрольного образца незначительна, а продукты гидросиликатного твердения представлены в основном гелеобразными скоплениями высокоосновного гидросиликата кальция 2CaO·SiO₂·H₂O (C₂SH(A)), образование которого происходит как за счет гидратации силикатных фаз портландцемента, так и при взаимодействии Ca(OH)₂ с SiO₂. Образцы модифицированного бетона характеризуются субмикроструктурной структурой гидросиликатов кальция с размером кристаллов 2–4 мкм (точки 1, 2, 3), что является предпосыл-

кой для снижения величины диффузионного торможения при взаимодействии в системе Ca(OH)₂ – SiO₂ – H₂O и, соответственно, ускорения химических реакций гидросиликатного твердения.



Контрольный образец
увеличение ×5000

Образец с добавкой
РСАМ увеличение ×3000



Контрольный образец
увеличение ×20 000

Образец с добавкой
РСАМ
увеличение ×20 000

Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки ячеистого бетона

Согласно данным микрорентгеноспектрального анализа, на процесс формирования гидросиликатов кальция различной основности значительное влияние оказывают алюминий- и железосодержащие минералы добавки РСАМ, которые предположительно способствуют ускорению процессов кристаллизации. Учитывая наличие в составе РСАМ нескольких минералов, способных оказывать активирующее действие на процесс гидросиликатного твердения, можно прогнозировать их различную степень влияния на формирование структуры цементирующего вещества межпоровых перегородок. В связи с этим возникла необходимость в исследовании влияния специально синтезированных сульфоминеральных фаз на основные физико-механические свойства ячеистого бетона.

Были синтезированы модельные добавки с высоким содержанием действующих веществ: сульфоалюмината кальция 3(CaO·Al₂O₃)·CaSO₄, сульфоалюмоферрита кальция 3CaO·3(0,5Al₂O₃ × 0,5Fe₂O₃)·CaSO₄, сульфферрита кальция 3(CaO·Fe₂O₃)·CaSO₄, сульфосиликата кальция 2(2CaO·SiO₂)·CaSO₄. Добавки получали путем

двухкратного обжига в электрической муфельной печи смесей сырьевых материалов. Температура обжига составляла 1000°C, время выдержки – 60 мин. Продукт обжига подвергли помолу до остатка на сите № 008 4–6%.

Минералогический состав синтезированных модельных добавок был проконтролирован при помощи рентгенофазового анализа. Установлено, что выбранные технологические параметры обеспечивают необходимую полноту протекания химических реакций при твердофазовом спекании и образование требуемых соединений. При этом несвязавшийся ангидрит должен выполнять те же функции, что и в составе РСАМ (предположительно для формирования вторичного этtringита либо этtringитоподобных фаз при взаимодействии с гидроалюминатом кальция $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, образующимся в ячеистобетонном массиве на стадии его созревания).

Модельные добавки вводили в состав ячеистобетонных смесей, рассчитанных на получение бетона с маркой по плотности D400, в молотом виде с дозировкой 0,5–2,5% от массы сухих компонентов. Выбранный диапазон дозировки добавок был обусловлен высоким содержанием в них действующего вещества.

Физико-механические свойства ячеистого бетона с модельными добавками приведены в табл. 3.

На основании данных табл. 3 установлено, что введение каждой из модельных добавок в состав ячеистобетонной смеси, за исключением сульфосиликата кальция, приводит к повышению прочности бетона. При этом максимальным показателем ККК обладают образцы, содержащие в своем составе 2,0–2,5 мас. % сульфалоумоферрита кальция (прочность по сравнению с контрольным образцом увеличилась в 2,1–2,3 раза) и 1,5–2,5 мас. % сульфалоумината кальция (увеличение прочности в 1,7–2,0 раза).

Вероятно, процесс гидратации сульфалоумината и сульфалоумоферрита кальция будет неизбежно оказывать влияние на процессы связывания гидроксидов кальция и образования алюминий- и железозамещенных гидросиликатов кальция за счет гидролиза и выделения в сферу реакции избыточного количества $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Кроме того, возможное образование трехсульфатной формы гидросульфалоумината кальция $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4 \times 32\text{H}_2\text{O}$ (этtringита), а также его аналога (гидросульфалоумоферрита кальция $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4 \times 32\text{H}_2\text{O}$) предположительно позволит сформировать прочный кристаллический каркас из указанных соединений, что обеспечит микроармирование гидросиликатной матрицы и существенное повышение прочности бетона.

Таблица 3

Физико-механические свойства ячеистого бетона, модифицированного модельными сульфоминеральными добавками

Содержание добавки, мас. %	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа	ККК
Сульфалоуминат кальция $3(\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)\cdot\text{CaSO}_4$			
0,5	410,3	1,17	69,5
1,0	386,2	1,19	79,8
1,5	392,8	1,32	85,6
2,0	403,0	1,56	96,1
2,5	410,0	1,35	80,3
Сульфалоумоферрит кальция $3\text{CaO}\cdot 3(0,5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot\text{CaSO}_4$			
0,5	390,0	1,20	78,9
1,0	401,0	1,30	80,8
1,5	400,0	1,43	89,4
2,0	388,2	1,79	118,8
2,5	390,5	1,70	111,8
Сульфосиликат кальция $2(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot\text{CaSO}_4$			
0,5	378,9	0,67	46,7
1,0	390,1	0,68	44,7
1,5	402,3	0,67	41,4
2,0	403,0	0,77	47,4
2,5	395,7	0,75	47,9
Сульфалоумоферрит кальция $3(\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot\text{CaSO}_4$			
0,5	395,0	1,09	69,9
1,0	392,0	1,12	72,9
1,5	401,3	1,14	70,9
2,0	400,2	1,23	76,8
2,5	397,9	1,20	75,8
Контрольный образец			
0	390,2	0,78	51,2

Предварительные исследования состава и структуры ячеистого бетона, модифицированного добавкой РСАМ, а также изучение влияния модельных сульфоминеральных добавок на свойства бетона позволили сделать предположение, что наибольшим активирующим действием на процессы формирования структуры продуктов гидросиликатного твердения при автоклавной обработке обладает сульфалоумоферрит кальция. Данное соединение, представляющее собой твердый раствор замещения, за счет гидролиза с выделением $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ способствует образованию алюминий- и железозамещенных гидросиликатов кальция различной основности, что может привести к значительному повышению кристаллизационной способности. Модифицированные таким образом гидросиликаты обладают более высокой прочностью и, предположительно, повышенной устойчивостью к действию химической коррозии, морозостойкостью и долговечностью. Это явилось основанием для синтеза на следующем этапе работы

сульфоалюмоферритного аналога РСАМ (далее по тексту – сульфоалюмоферритная добавка (САФД)) на основе железистого кека.

Железистый кек представляет собой отход гидрометаллургического производства цветных металлов ООО «Николаевский глиноземный завод» (Украина), характеризующийся достаточно стабильным химическим составом. Кроме того, щелочные соединения, содержащиеся в кеке, могут взаимодействовать с кремнеземом при спекании сырьевой смеси с образованием силикатов натрия и калия, оказывающих активизирующее воздействие на процесс гидросиликатного твердения [8].

Добавку синтезировали путем обжига при температуре 1000°C в течение 20 мин сырьевой смеси, включающей, мас. %: железистый кек – 57, мел – 27, фосфогипс – 16. Состав смеси был рассчитан с учетом стехиометрии сульфоалюмоферрита кальция состава $3CaO \cdot 3(0,25Al_2O_3 \times 0,75 \cdot Fe_2O_3) \cdot CaSO_4$. Указанное мольное соотношение Al_2O_3 и Fe_2O_3 обусловлено их содержанием в данном сырье.

Рентгенограмма добавки (рис. 5) характеризуется наличием дифракционных отражений ангидрита $CaSO_4$ ($d = 0,350; 0,285; 0,232; 0,221; 0,218; 0,208; 0,187; 149$ нм), сульфоалюмоферрита кальция $3CaO \cdot 3(xAl_2O_3 \cdot (1-x)Fe_2O_3) \cdot CaSO_4$ ($d = 0,388; 0,325; 0,291; 264; 0,187; 0,149$ нм), сульфоалюмината кальция $3(CaO \cdot Al_2O_3) \cdot CaSO_4$ ($d = 0,492; 0,264; 0,174; 0,149$ нм), сульфосиликата кальция $2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaSO_4$ ($d = 0,304; 0,266; 0,221; 0,28; 0,189; 0,139$ нм), а также β - SiO_2 ($d = 0,312; 0,174; 0,164; 0,127$ нм) и $CaO \cdot Fe_2O_3$ ($d = 0,266; 0,232; 0,199; 0,132$ нм). Большинство из указанных соединений по предварительным экспериментальным данным должно способствовать повышению прочности структуры бетона в процессе гидротермальной обработки.

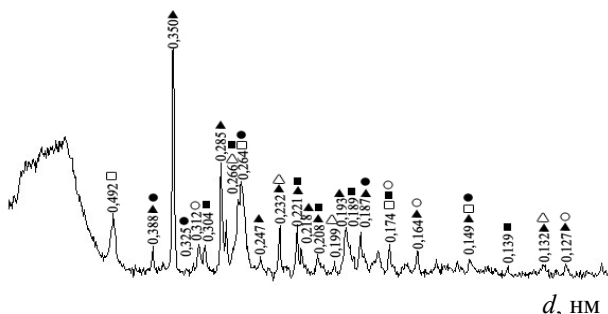


Рис. 5. Рентгенограмма добавки с железистым кеком:

- ▲ – ангидрит $CaSO_4$; ● – сульфоалюмоферрит кальция $3CaO \cdot 3(xAl_2O_3 \cdot (1-x)Fe_2O_3) \cdot CaSO_4$;
- – сульфоалюминат кальция $3(CaO \cdot Al_2O_3) \cdot CaSO_4$;
- – сульфосиликат кальция $2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaSO_4$;
- – β - SiO_2 ; △ – $CaO \cdot Fe_2O_3$

Основные физико-механические свойства образцов ячеистого бетона с марками по плотности D300–D400, содержащих полученную добавку, приведены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что при дозировке добавки 1,5–2,0% от массы сухих компонентов прочность ячеистого бетона по сравнению с контрольными образцами увеличивается в 2,5–2,6 раза – для марки D300, в 1,8–1,9 – для марки D400.

Также были изучены продукты твердения и структура ячеистого бетона, модифицированного сульфоминеральными добавками.

В качестве исследуемых образцов выбраны оптимальные составы модифицированного ячеистого бетона с маркой по плотности D400, характеризующиеся улучшенными физико-механическими свойствами: образцы на основе контрольного состава, содержащие в сырьевой смеси 1,5% от массы сухих компонентов САФД (№ 1), 3 мас. % РСАМ (№ 2, выбран для сравнения и оценки активизирующего воздействия САФД), специально синтезированные модельные добавки – 2,0 мас. % сульфоалюмоферрита кальция (№ 3) и 2 мас. % сульфоалюмината кальция (№ 4) (для объяснения влияния РСАМ и САФД на процесс твердения и формирования структуры ячеистого бетона), а также контрольный образец (№ 5).

Таблица 4

Физико-механические свойства ячеистого бетона, модифицированного САФД на основе железистого кека

Содержание добавки, мас. %	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа	ККК
Марка по плотности D300			
0	312,2	0,52	53,4
1,0	310,8	0,89	92,1
1,5	300,2	1,37	152,0
2,0	297,6	1,30	146,8
2,5	289,6	1,21	144,3
3,0	306,3	1,00	106,6
Марка по плотности D400			
0	403,2	0,78	48,0
1,0	404,0	0,99	60,7
1,5	400,3	1,46	91,1
2,0	403,5	1,38	84,8
2,5	405,7	1,29	78,4
3,0	411,9	1,11	65,4

Для исследования состава продуктов твердения ячеистого бетона, модифицированного сульфоминеральными добавками, был использован рентгенофазовый анализ образцов, результаты которого представлены на рис. 3 (составы № 2 и 5) и рис. 6 (состав № 1, 3 и 4).

Общий характер изменения состава продуктов твердения в присутствии добавок по сравнению с контрольным образцом выражается снижением интенсивности стопроцентных рефлексов β - SiO_2 ($d = 0,334$ нм) и кальцита CaCO_3 ($d = 0,304$ нм), вносимого в систему с известью, а также повышением уровня закристаллизованности за счет появления новых гидратных соединений и увеличением содержания кристаллических низкоосновных гидросиликатов кальция.

Это свидетельствует о более полном и интенсивном усвоении кварца при гидросиликатном твердении и связывании кальцита предположительно в гидроксикарбосиликаты кальция переменного состава типа $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaCO}_3 \times \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и скоутит $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{CaCO}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$, находящиеся, вероятно, в субмикрорекристаллическом состоянии.

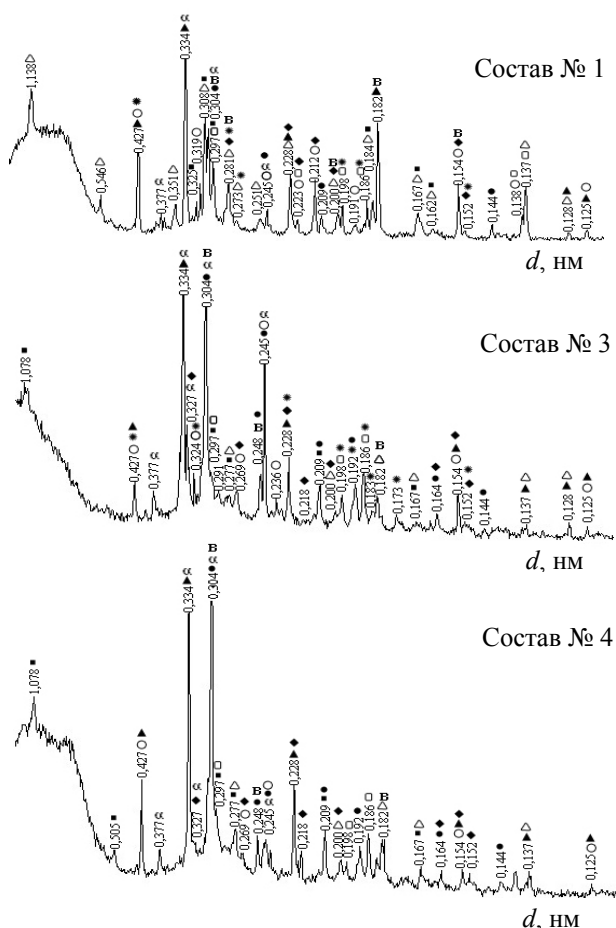


Рис. 6. Рентгенограммы ячеистого бетона, модифицированного сульфоминеральными добавками:

- ▲ – β -кварц; ● – кальцит CaCO_3 ;
- – $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, В – $\text{CSH}(\text{I})$;
- ◆ – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$;
- Δ – $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; ■ – $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Рентгенограмма образца, содержащего в сырьевой смеси САФД, характеризуется нали-

чием рефлексов следующих соединений, которые отсутствуют в контрольном образце: $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$ ($d = 0,297$; $0,223$; $0,198$; $0,186$; $0,138$; $0,137$ нм), $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 2(\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4) \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,427$; $0,281$; $0,273$; $0,198$; $0,186$; $0,152$ нм), $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,427$; $0,319$; 245 ; $0,223$; $0,212$; $0,191$; $0,154$; $0,138$; $0,125$ нм), твердых растворов переменного состава, являющихся структурными аналогами этtringита и имеющих с ним близкие значения дифракционных отражений, вследствие чего на рентгенограммах эти соединения идентифицируются как кристаллическая фаза $3\text{CaO} \cdot (x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,281$; $0,223$; $0,212$; $0,200$; $0,154$; $0,152$ нм), а также α - $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ ($d = 0,377$; $0,334$; $0,304$; $0,245$ нм). Указанные соединения вследствие своей природы могут способствовать образованию дополнительного кристаллического каркаса в межпоровых перегородках и за счет этого повышать их прочность. Следует отметить также увеличение интенсивности дифракционных отражений низкоосновных гидросиликатов кальция, а также этtringитоподобных соединений в образце № 1 по сравнению с образцом № 2, что связано с повышенным содержанием в составе САФД сульфалоумоферрита кальция.

Различное влияние добавок РСАМ и САФД на формирование состава и структуры продуктов твердения можно объяснить с помощью рентгенограмм бетона, содержащего в сырьевой смеси модельные добавки – сульфалоумоферрит и сульфалоуминат кальция, которые согласно результатам предыдущих исследований являются активными действующими веществами. На рентгенограммах ячеистого бетона, содержащего 2,0 мас. % указанных добавок и обладающего максимальной прочностью по сравнению с контрольным образцом (№ 5) и образцом, модифицированным РСАМ (№ 2), фиксируются более интенсивные дифракционные отражения обнаруженных ранее соединений: $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$, α - $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$, $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2(\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4) \cdot 19\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а также $3\text{CaO} \cdot (x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (при введении в состав сырьевой смеси сульфалоумоферрита кальция) и $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (при введении сульфалоумината кальция). Очевидное активирующее влияние сульфоминеральных добавок на процессы формирования кристаллической структуры подтверждается изменением интенсивности дифракционных отражений основных кристаллических фаз бетона в зависимости от вида модифицирующей добавки.

Таким образом, с помощью обработки результатов рентгенофазового анализа установлено, что наибольшее активирующее влияние

на процесс формирования структуры продуктов гидросиликатного твердения оказывают твердые растворы промежуточного между сульфоалюминатом и сульфоферритом кальция состава. Указанные соединения способствуют модифицированию структуры бетона за счет образования новых кристаллических фаз и большей степени закристаллизованности гидросиликатов кальция. Это позволяет произвести химическое армирование цементирующего вещества межпорových перегородок ячеистого бетона, что обеспечивает его повышенную прочность.

Исследование наиболее типичных участков микроструктуры ячеистого бетона с использованием добавки САФД (рис. 7) показало, что характерной особенностью модифицированного ячеистого бетона является наличие в составе межпорových перегородок большого количества волокнистых и игольчатых кристаллов низкоосновных гидросиликатов кальция, а также, предположительно, эттрингитоподобных соединений длиной 1,0–3,0 мкм и диаметром 0,2–0,4 мкм, пронизывающих массу чешуйчато-слоистых и гелевидных образований и создающих прочный пространственный кристаллический каркас.

ставленных, вероятно, гелевой фазой гидросиликатов кальция и гидроалюминатов кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, и характеризуется невысоким уровнем закристаллизованности. Структура модифицированного образца ячеистого бетона характеризуется повышенным содержанием волокнистых и игольчатых кристаллогидратов.

Микроструктура образца, представленная на рис. 7, а, содержит игольчатые, волокнистые и пластинчатые кристаллы длиной 2,0–8,0 мкм и 0,5–3,0 мкм в поперечнике, а также их сростки. Элементный состав кристаллов соответствует алюминий- и железозамещенным низкоосновным гидросиликатам кальция переменного состава группы CSH(I). Внедрение $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ в структуру гидросиликатов кальция способствует интенсификации процесса кристаллизации и образованию игольчатых сростков, которые производят микроармирование цементирующего вещества. В связи с этим при использовании в качестве модифицирующей добавки САФД вместо РСАМ можно добиться большей степени замещения в структуре тоберморита и таким образом увеличить его кристаллизационную способность. Это является предпосылкой к повышенной долговечности материала за счет устойчивости к воздействию различных видов физической и химической коррозии. Структура бетона характеризуется также невысоким по сравнению с контрольным образцом содержанием скоплений гелевой фазы, имеющей схожий элементный состав.

Таким образом, результаты микрорентгеноспектрального анализа подтверждают данные РФА о наличии алюминий- и железозамещенных низкоосновных гидросиликатов кальция и железозамещенных эттрингитоподобных соединений в структуре межпорových перегородок модифицированных образцов ячеистого бетона автоклавного твердения. Установлено, что добавка САФД вследствие своего минералогического состава оказывает активирующее воздействие на процессы формирования гидросиликатной матрицы при гидротермальной обработке, обеспечивает высокую степень закристаллизованности межпорových перегородок и тем самым способствует упрочнению их структуры за счет микроармирования. Интенсификация кристаллизационных процессов, обусловленная формированием алюминий- и железозамещенных низкоосновных гидросиликатов кальция и железозамещенных эттрингитоподобных соединений, способствует снижению величины диффузионного торможения реагирующих компонентов, которое является лимитирующим фактором химических реакций в данной системе, что обуславливает ускорение процесса связывания кварца в гидросиликаты кальция.

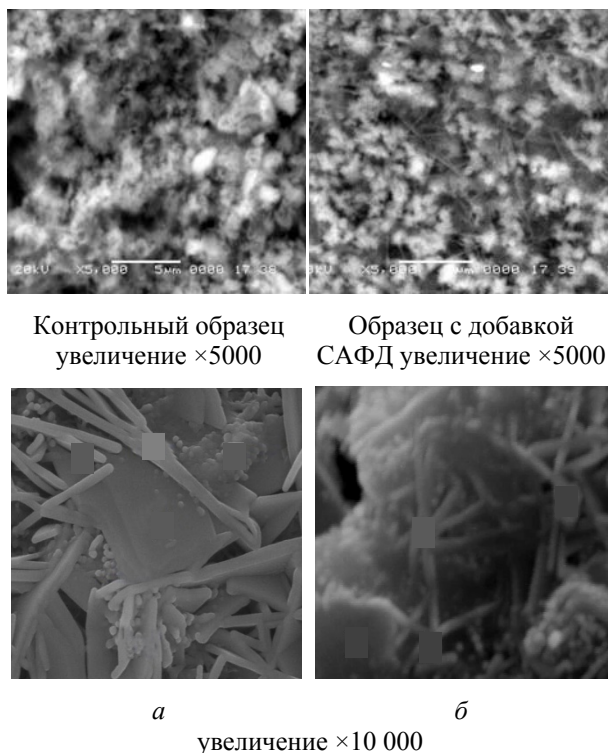


Рис. 7. Электронно-микроскопические снимки ячеистого бетона, модифицированного САФД:
 а – кристаллы низкоосновных гидросиликатов кальция;
 б – кристаллы эттрингитоподобных соединений

Микроструктура контрольного образца отличается наличием светлых скоплений, пред-

Заключение. В результате введения в состав ячеистобетонной смеси сульфоминеральных добавок получены образцы высокопрочного ячеистого бетона.

На основании исследования минералогического состава РСАМ, включающего ангидрит, сульфоалюминат кальция и сульфосиликат кальция установлено, что при использовании указанной добавки в составах ячеистобетонных смесей изменяется состав и структура продуктов гидросиликатного твердения. При этом прочность бетона с марками по плотности D300–D400 при дозировке добавки 2,0–4,0% от массы сухих компонентов повышается в 1,3–1,7 раза по сравнению с контрольными составами.

Использование в ячеистобетонной смеси синтетизированных модельных добавок, содержащих в качестве действующего вещества $3(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaSO}_4, 3\text{CaO} \cdot 3(0,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3) \times \times \text{CaSO}_4, 3(\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaSO}_4, 2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot \text{CaSO}_4$ показало, что наиболее эффективным является модифицирование продуктов гидросиликатного

твердения бетона сульфоалюмоферритами кальция. В связи с этим разработаны составы добавок на основе доступного природного и техногенного сырья с высоким содержанием сульфоалюмоферритов кальция $3\text{CaO} \cdot 3(x\text{Al}_2\text{O}_3 \times \times (1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaSO}_4$, обеспечивающих при их гидратации микроармирование структуры продуктов гидротермального твердения ячеистого бетона кристаллами эттрингитоподобных соединений. При использовании сульфоалюмоферритной добавки на основе железистого кека ООО «Николаевский глиноземистый завод». (дозировка – 1,5–2,0% от массы сухих компонентов) прочность ячеистого бетона по сравнению с контрольными образцами увеличивается в 2,5–2,6 раза – для марки D300, в 1,8–1,9 – для марки D400.

Проведенные исследования позволили установить положительное влияние сульфоминеральных добавок на процесс формирования структуры продуктов гидросиликатного твердения, что позволяет получить автоклавный ячеистый бетон нового качества.

Литература

1. Kuz'menkov M. I., Kunitskaya T. S., Metschei A. A. Herstellung von hochaktivem Belitzement // Ibausil: 13. Internationale Baustofftagung, Weimar, 24–26 Sept., 1997 / Bauhaus-Univ. Weimar, 1997. Bd. 2. S. 415–420.
2. Кузьменков М. И., Мечай А. А., Куницкая Т. С. Исследование процессов гидратации и твердения низкоосновного цемента, модифицированного сульфоалюмосиликатной добавкой // Цемент и его применение. 1999. № 5–6. С. 20–22.
3. Звездов А. И., Будагянц Л. И. Еще раз о природе расширения бетонов на основе напрягающего цемента // Бетон и железобетон. 2001. № 4. С. 3–5.
4. Матвиец А. А., Мечай А. А., Кузьменков М. И. Получение безусадочных и напрягающих цемента и бетонов на их основе // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. 2007. Вып. XV. С. 54–58.
5. Михайлов В. В., Литвер С. Л. Расширяющие и напрягающие цементы и самоупрочненные конструкции. М.: Стройиздат, 1974. 389 с.
6. Шарков В. В. Физические, тепло- и массообменные свойства строительных материалов: справочник. Днепропетровск: ПГАСА, 2009. 192 с.
7. Козлова В. К., Карпова Ю. В., Маноха А. М. Состав алюминатно-алюмоферритных фаз и их продукты гидратации в различных цементах и смешанных вяжущих: монография. Барнаул: Алт. гос. техн. ун-т им. И. И. Ползунова, 2008. 302 с.
8. Тейлор Х. Химия цемента. М.: Мир, 1996. 560 с.

References

1. Kuz'menkov M. I., Kunitskaya T. S., Metschei A. A. Herstellung von hochaktivem. [Ibausil: 13. Internationale Baustofftagung]. Weimar, 24–26 Sept., 1997, bd. 2, pp. 415–420.
2. Kuz'menkov M. I., Mechay A. A., Kunitskaya T. S. Research of hydration and hardening processes of low-base cement modified by sulfoalumosilicate additive. *Tsement i ego primeneniye* [Cement and its applying], 1999, no. 5–6, pp. 20–22 (In Russian).
3. Zvezdov A. I., Budagyants L. I. Once again about the nature of the expansion of concrete on the basis of straining cement. *Beton i zhelezobeton* [Concrete and reinforced concrete], 2001, no. 4, pp. 3–5 (In Russian).
4. Matviets A. A., Mechay A. A., Kuz'menkov M. I. Getting non-shrinking and straining cements and concretes based on them. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series III, Chemistry and Technology of Inorganic Substances, 2007, issue XV, pp. 54–58 (In Russian).

5. Mikhaylov V. V., Litver S. L. *Rasshiryayushchiye i napryagayushchiye tsementy i samonapryazhennyye konstruksii* [Expanding and stressing cements and self-stressed structures]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1974. 389 p.

6. Sharkov V. V. *Fizicheskiye, teplo- i massoobmennyye svoystva stroitel'nykh materialov: spravochnik* [Physical, heat and mass transfer properties of building materials: a reference book]. Dnepropetrovsk, PGASA Publ., 2009. 192 p.

7. Kozlova V. K., Karpova Yu. V., Manokha A. M. *Sostav alyuminatno-alyumoferritnykh faz i ikh produkty gidratatsii v razlichnykh tsementakh i smeshannykh vyazhushchikh: monografiya* [The composition of aluminate-alumoferritic phases and their hydration products in various cements and mixed binders: monograph]. Barnaul, Altayskiy gosudarstvennyy tekhnicheskii universitet im. I. I. Polzunova Publ., 2008. 302 p.

8. Teylor Kh. *Khimiya tsementa* [Chemistry of cement]. Moscow, Mir Publ., 1996. 560 p.

Информация об авторах

Мечай Александр Анатольевич – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: aa_m@tut.by

Барановская Екатерина Ивановна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: elf01@tut.by

Климош Юрий Александрович – кандидат технических наук, доцент, декан факультета химической технологии и техники. Белорусский государственный технологический университет (г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: klim-aspir@mail.ru

Ковалёнок Мария Петровна – младший научный сотрудник кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: m.misnik08@yandex.by

Information about the authors

Mechay Aleksandr Anatol'yevich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aa_m@tut.by

Baranovskaya Yekaterina Ivanovna – PhD (Engineering), Senior Researcher, the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: elf01@tut.by

Klimosh Yuriy Aleksandrovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Dean of the Faculty of Chemical Technology and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: klim-aspir@mail.ru

Kovalionok Mariya Petrovna – Junior Researcher, the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: m.misnik08@yandex.by

Поступила 27.05.2019

УДК 543.39:665.081

А. С. Панасюгин¹, А. Р. Цыганов², Н. П. Машерова³, С. В. Григорьев¹¹Белорусский национальный технический университет²Белорусский государственный технологический университет³Военная академия Республики Беларусь**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ
ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ФЕРРОЦИАНИДОВ КОБАЛЬТА**

Анализ многочисленных литературных данных по интеркаляционным системам, содержащим самые разнообразные матрицы и «гостевые» молекулы, показывает, что характерной особенностью процесса интеркаляции в слоистые структуры является внедрение гостевых молекул в межслоевое пространство.

Интерес к этим процессам связан с возможностью синтеза новых соединений, обладающих комплексом физико-химических свойств, которые зачастую трудно или невозможно получить с помощью традиционных химических методов синтеза. Поэтому поиск и создание новых интеркаляционных систем (матрица хозяина + молекулы «гостей»), исследование механизма образования и выявление областей их использования представляет несомненный научный и практический интерес.

Как показывает многолетняя практика, ферроцианиды переходных металлов являются одними из наиболее высокоэффективных и селективных коллекторов для концентрирования радионуклидов.

Кристаллы ферроцианидов в основном имеют объемно- или гранецентрированную кристаллическую решетку, а пористая структура определяется размерами кристаллитов и способом их упаковки. При определенных условиях синтеза могут формироваться ферроцианидные соединения, имеющие слоистую структуру, например ферроцианид $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В качестве интеркалирующих соединениями могут выступать полигидроксикомплексы многовалентных металлов (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zr^{4+} , La^{3+} и др.), однако с учетом строения исходного материала ($2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) было принято решение использовать в качестве модифицирующего агента полигидроксикомплексы Fe^{3+} .

Целью настоящей работы явились исследования особенностей формирования пористой структуры ферроцианидов кобальта ($2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), интеркалированных гидроксикомплексами железа (III). В ходе выполнения работ изучено влияние количества модификаторов на сорбционные ионообменные свойства ферроцианида кобальта. На основании данных рентгенофазового анализа, мессбауэровской и ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и данных адсорбционно-структурного анализа предложена модель формирования пористой структуры модифицированного ферроцианида кобальта.

Показано, что введение гидроксикомплексов железа (III) в структуру ферроцианида кобальта приводит к увеличению статической обменной емкости по отношению к ионам Cs^+ , Na^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} и UO_2^{2+} , соответственно 2,6; 2,12; 1,23; 1,02; 0,82; 0,68 и 0,29 мг-экв/г, что в сравнении с исходным образцом составило 1,2; 1,45; 2,43; 2,8; 2,61; 2,4 и 1,3 раз.

Установлено, что с увеличением количества модификатора протекают последовательные изменения:

- при минимальном количестве модификатора (5 мг-экв/г $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$) образование деформированных слоев $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- увеличении количества модификатора (до 10 мг-экв/г $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$) образование на поверхности слоев $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ слоев $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$;
- дальнейшем увеличении количества модификатора (от 10 мг-экв/г $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$ и выше) протекает неполный процесс модифицирования $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, формирование на поверхности слоев $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ агломератов $[\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x]_n$, образованных $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$, что приводит к блокированию части ионообменных центров, а это обуславливает некоторое снижение обменной емкости.

Ключевые слова: ферроцианиды кобальта, гидроксикомплексы железа (III), интеркаляция, обменная емкость.

A. S. Panasyugin¹, A. R. Tsyganov², N. P. Masherova³, S. V. Grigor'yev¹¹Belarusian National Technical University²Belarusian State Technological University³Military Academy of the Republic of Belarus**FEATURES OF FORMATION OF POROUS STRUCTURE
INTERCALATED COBALT FERROCYANES**

Analysis of numerous literature data on intercalation systems containing a wide variety of matrices and “guest” molecules shows that the characteristic feature of the intercalation process in layered structures is the introduction of guest molecules into the interlayer space.

Interest in these processes is associated with the possibility of synthesizing new compounds with a complex of physicochemical properties, which are often difficult or impossible to obtain using traditional chemical methods of synthesis. Therefore, the search and creation of new intercalation systems (host matrix + “guests” molecules), the study of the mechanism of formation and the identification of areas of their use are of undoubted scientific and practical interest.

Long-term practice shows that transition metal ferrocyanides are among the most highly efficient and selective collectors for concentrating radionuclides.

Ferrocyanide crystals generally have a bulk or face-centered crystal lattice, and the porous structure is determined by the size of the crystallites and the way they are packaged. Under certain conditions of synthesis, ferrocyanide compounds can be formed having a layered structure, for example, the ferrocyanide $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Polyhydroxo complexes of polyvalent metals (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zr^{4+} , La^{3+} , etc.) can act as intercalating compounds, however, taking into account the structure of the starting material ($2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) it was decided to use Fe^{3+} polyhydroxy complexes as a modifying agent.

The purpose of this work was to study the peculiarities of the formation of the porous structure of cobalt ferrocyanides ($2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) intercalated with iron (III) hydroxocomplexes.

In the course of the work, the effect of the number of modifiers on the sorption ion-exchange properties of cobalt ferrocyanide was studied.

Based on X-ray phase analysis, Mössbauer and IR spectroscopy, electron microscopy, and data on adsorption-structural analysis, a model for the formation of the porous structure of modified cobalt ferrocyanide has been proposed.

It was shown that the introduction of iron (III) hydroxo complexes into the structure of cobalt ferrocyanide leads to an increase in the static exchange capacity with respect to Cs^+ , Na^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} and UO_2^{2+} ions, respectively, 2.6; 2.12; 1.23; 1.02; 0.82; 0.68 and 0.29 mq/g, which in comparison with the original sample, the increase in exchange capacity was 1.2; 1.45; 2.43; 2.8; 2.61; 2.4 and 1.3 times. It has been established that with the increase in the number of modifier, successive changes occur:

- with the minimum amount of modifier (5 mg-eq/g $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$), the formation of deformed $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ layers;
- with an increase in the modifier (up to 10 mg-eq/g $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$), the formation of $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$ layers on the surface of the $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ layers;
- with an increase in the modifier (from 10 mEq/g $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$ and above), the incomplete process of modifying $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ occurs, forming layers on the surface $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] [\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x]$, n agglomerates formed by $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$, which leads to the blocking of part of the ion-exchange centers, which causes a certain decrease in the exchange capacity.

Key words: cobalt ferrocyanides, iron (III) hydroxo complexes, intercalation, exchange capacity.

Введение. Согласно существующим представлениям, процессы интеркаляции – это топотаксиальные химические реакции, в которых происходит внедрение молекул «гостей» (атомов, ионов) в матрицу твердого тела.

Интерес к этим процессам связан с возможностью синтеза новых соединений, обладающих комплексом физико-химических свойств, которые зачастую трудно или невозможно получить с помощью традиционных химических методов синтеза. Поэтому поиск и создание новых интеркаляционных систем (матрица хозяина + молекулы «гостей»), исследование механизма образования и выявление областей их использования представляют несомненный научный и практический интерес.

Анализ многочисленных литературных данных по интеркаляционным системам, содержащим самые разнообразные матрицы и «гостевые» молекулы, показывает, что характерной особенностью процесса интеркаляции в слоистые структуры является внедрение гостевых молекул в межслоевое пространство [1–3]. Это приводит к тому, что в одну и ту же слоистую матрицу, как

правило, могут интеркалировать различные по размерам и геометрии молекулы, т. е. на стадии модифицирования слоистых материалов отсутствует молекулярно-ситовый эффект.

Такое представление о процессах образования интеркаляционных соединений слоистого типа определяет сложившиеся методы поиска новых интеркаляционных систем, изучение их физико-химических свойств и возможные области использования этих соединений. Так, например, относительная легкость внедрения в межслоевое пространство гидратированного диоксида титана или монтмориллонитовых глины различных ионов представляет научный интерес по созданию сорбентом с регулируемым составом и величиной межслоевого пространства, набором ионообменных центров различной природы. Данные материалы представляют интерес в качестве неорганических сорбентов с селективными ионообменными свойствами по отношению к различным ионам или их радиоактивным изотопам [4, 5].

Основная часть. Как показывает многолетняя практика, ферроцианиды переходных

металлов являются одними из наиболее высокоэффективных и селективных коллекторов для концентрирования радионуклидов [6, 7].

Кристаллы ферроцианидов в основном имеют объемно- или гранецентрированную кристаллическую решетку, а пористая структура определяется размерами кристаллитов и способом их упаковки. При определенных условиях синтеза могут формироваться ферроцианидные соединения, имеющие слоистую структуру, например ферроцианид $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [8]. В качестве интеркалирующих соединений могут выступать полигидроксикомплексы многовалентных металлов (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zr^{4+} , La^{3+} и др.), однако с учетом строения исходного материала ($2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) было принято решение использовать в качестве модифицирующего агента полигидроксикомплексы Fe^{3+} .

Целью настоящей работы явились исследования особенностей формирования пористой структуры ферроцианидов кобальта ($2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times$

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), интеркалированных гидроксокомплексами железа (III).

Образцы исследовали методом мессбауэровской спектроскопии на спектрометре ЯГРС-4м с многоканальным анализатором АИ-1024. В качестве источника γ -излучения использовали МИКХ-3 (^{57}Co). Температура измерений 273 К. Плотность поглотителя составляла 20 мг/см^2 по естественной смеси изотопов железа. Калибровка спектрометра осуществлялась по нитропруссиду натрия. Изомерные сдвиги были приведены относительно нитропруссиды натрия.

Электронные снимки образцов получали на просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125 с ускоряющим напряжением 125 кВ.

Фазовый состав образцов определяли на дифрактометре ДРОН-3 ($\text{Cu-K}\alpha$ -излучением).

ИК-спектры снимали на ИК-спектрометре UR-50 на KBr.

На рис. 1 представлены мессбауэровские спектры исходного и модифицированных образцов $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

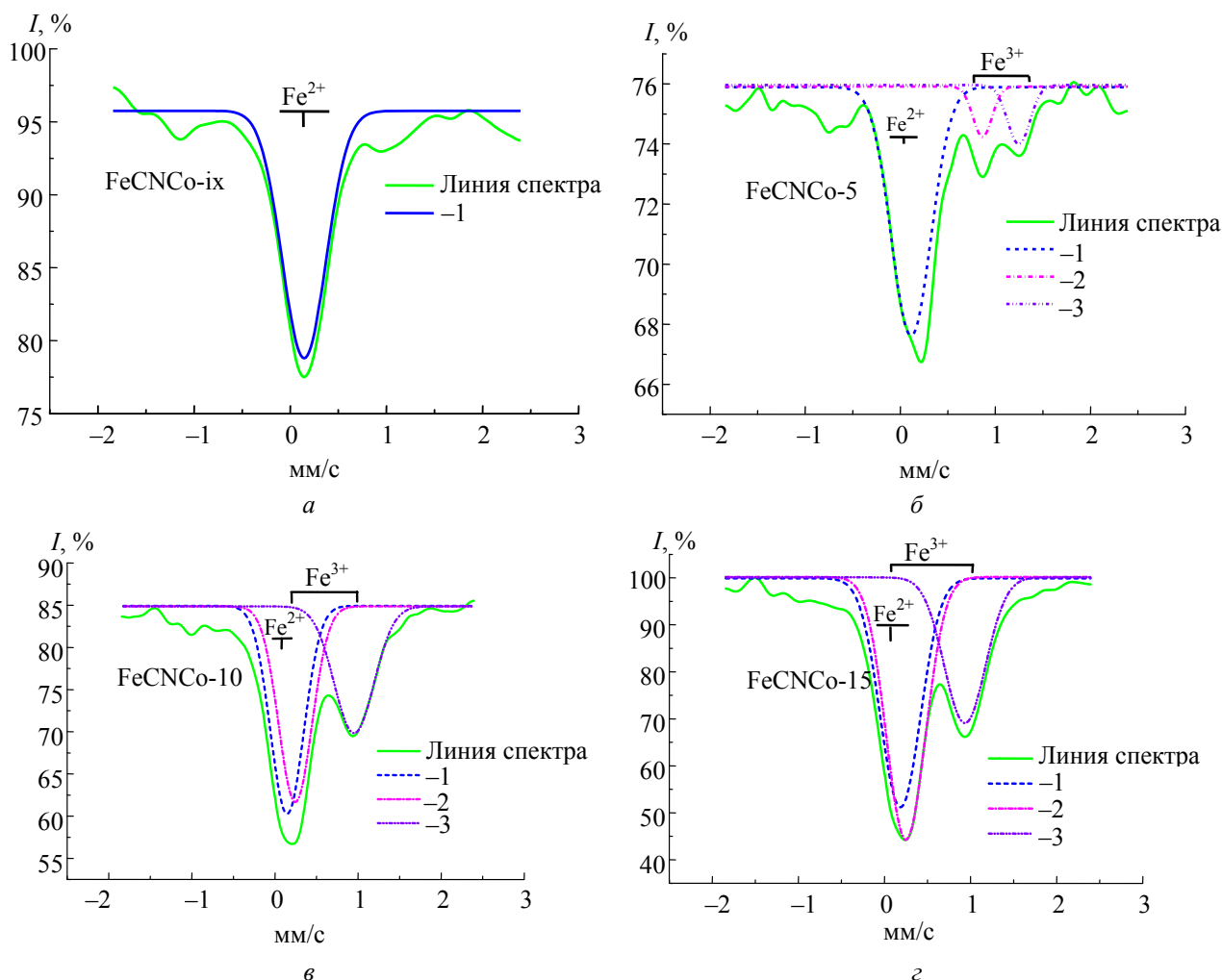


Рис. 1. Мессбауэровские спектры:

a – исходного образца ферроцианида кобальта FeCNCo; *б* – модифицированного образца ферроцианида кобальта FeCNCo-5; *в* – модифицированного образца ферроцианида кобальта FeCNCo-10; *з* – модифицированного образца ферроцианида кобальта FeCNCo-15

Таблица 1

Количественные значения, полученные в ходе экспериментов

Образец	Fe ⁺² (I ₁)		Fe ⁺³ (I ₂)			Соотношение I ₁ /I ₂
	Г ₁ , мм/с	ИС, (δ) мм/с	Г ₂ , мм/с	ИС, (δ) мм/с	ΔE, мм/с	
FeCNCo-ix	0,45	0,17	—	—	—	0,0
FeCNCo-5	0,47	0,17	0,45	0,60	0,50	0,10
FeCNCo-10	0,51	0,17	0,47	0,62	0,58	1,75
FeCNCo-15	0,50	0,18	0,47	0,62	0,60	2,0

Результаты обработки мессбауэровских спектров образцов б-г показали наличие трех компонентов спектра: одного синглета и двух дублетов. Это указывает на то, что в результате модифицирования в образцах б-г присутствует не менее трех различных железосодержащих соединений. Основным железосодержащим компонентом в образцах является Co₂[Fe(CN)₆], а также Fe₄[Fe(CN)₆]₃ и гидроксокомплексы железа [9]. Количественные значения приведены в табл. 1.

Данные мессбауэровской спектроскопии подтверждаются данными ИК-спектроскопии (рис. 2).

На ИК-спектре исходного образца ФЦСо-исх (рис. 2, кривая 1) имеются линии в области частот 600–605 см⁻¹ и 2090 см⁻¹ (группа C≡N), характерные для соединения Co₂[Fe(CN)₆], линия 2042 см⁻¹ соответствует колебательным спектрам K₄[Fe(CN)₆]·3H₂O.

Наличие откликов в области 3620–3630 см⁻¹ и 3350–3420 см⁻¹ можно отнести соответственно к валентным колебаниям молекул воды и валентным колебаниям связи O–H молекул воды.

Колебания 1610 см⁻¹ соответствуют деформационным колебаниям координированных молекул воды в межслойном или межкристаллическом пространстве. Наличие полос в спектре при 468–475 см⁻¹ относят к валентным колебаниям связи Co–O, колебания в области 510–515 см⁻¹ – мостиковым колебаниям связи HO–Fe [10].

В результате обработки исходного соединения 2Co₂[Fe(CN)₆]·K₄[Fe(CN)₆]·3H₂O полигидроксокомплексами железа (III) наблюдается заметное смещение колебательных спектров группы C≡N в более высокочастотную область (рис. 2, линии 2–4). Данный факт связан с тем, что при взаимодействии полигидроксокомплексов железа (III) с 2Co₂[Fe(CN)₆] × K₄[Fe(CN)₆]·3H₂O образуется соединение Fe₄[Fe(CN)₆]₃. Это взаимодействие сопровождается исчезновением полосы 2042 см⁻¹, соответствующей колебательным спектрам группы C≡N ферроцианида калия (II) K₄[Fe(CN)₆]·3H₂O, и появлением полосы 2075 см⁻¹, относящейся к соединению Co₂[Fe(CN)₆], и полос, соответствующих колебаниям группы C≡N соединения Fe₄[Fe(CN)₆]₃ [10], которые смещаются от 2085

до 2110 см⁻¹ по мере увеличения количества модифицирующего агента.

На ИК-спектрах модифицированных образцов по сравнению с ФЦСо-исх наблюдается увеличение интенсивности линий поглощения деформационных колебаний координированных молекул воды в межслойном при 1610 см⁻¹ и валентном колебаниях связи O–H молекул воды при 3350–3420 см⁻¹. Это обусловлено тем, что гидроксильные группы гидроксокомплексов железа (III) вносят свой вклад в усиление интенсивности данных колебаний.

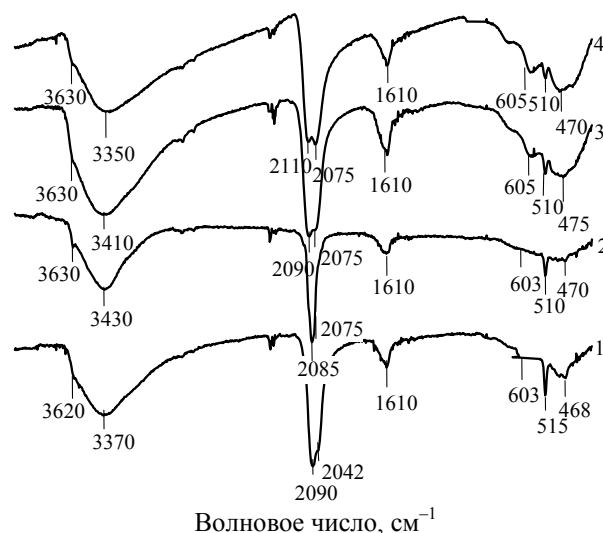


Рис. 2. ИК-спектры исходного образца ФЦСо-исх (1) и модифицированных образцов ФЦСо-5 (2); ФЦСо-10 (3); ФЦСо-15 (4)

Данные рентгенофазового анализа представлены на рис. 3 и в табл. 2.

Они показывают, что необработанный образец ФЦСо-исх представляет собой соединение 2Co₂[Fe(CN)₆]·K₄[Fe(CN)₆]·3H₂O. После введения гидроксокомплексов железа (III) исчезает фаза K₄[Fe(CN)₆] и появляется кристаллическая фаза Fe₄[Fe(CN)₆]₃, что свидетельствует о взаимодействии между гидроксокомплексами железа (III) и ферроцианидом калия.

Данные электронной микроскопии, представленные на рис. 4, свидетельствуют о том, что в процессе модифицирования исходного ферроцианида кобальта формируется более разветвленная структура сорбционного материала.

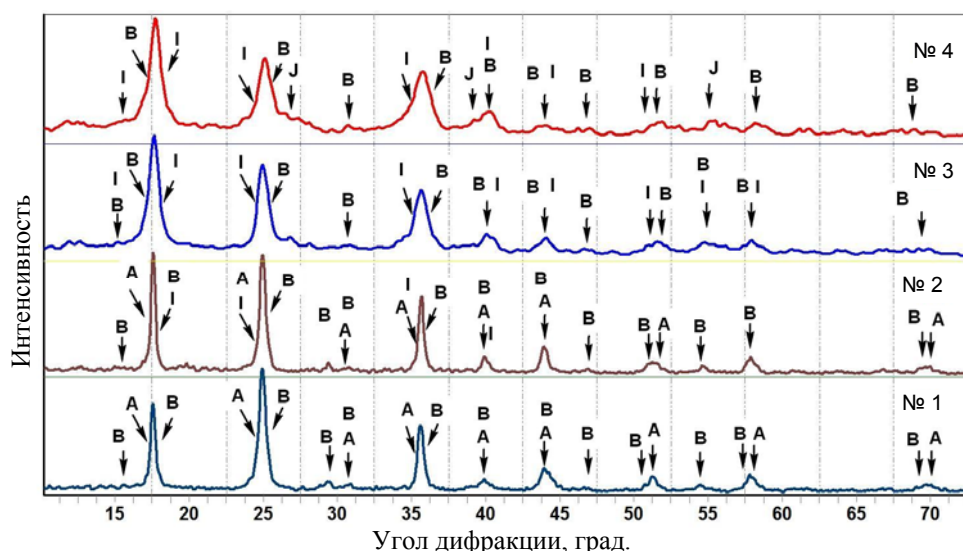


Рис. 3. Рентгенограммы исходного образца ФЦСо-исх (1) и модифицированных образцов ФЦСо-5 (2); ФЦСо-10 (3); ФЦСо-15 (4)

Таблица 2

Кристаллические фазы образцов

№ образца	Образец	Обозначение фазы	Фаза
1	ФЦСо-исх	A	$K_4[Fe(CN)_6]$
		B	$Co_2[Fe(CN)_6]$
2	ФЦСо-5	A	$K_4[Fe(CN)_6]$
		B	$Co_2[Fe(CN)_6]$
		I	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
3	ФЦСо-10	B	$Co_2[Fe(CN)_6]$
		I	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
4	ФЦСо-15	B	$Co_2[Fe(CN)_6]$
		I	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
		J	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$

Это предположение подтверждается тем, что для всех модифицированных образцов наблюдается рост величин удельной поверхности и сорбционных объемов. Если для исходного образца (ФЦСо-исх) $S_{уд} = 64 \text{ м}^2/\text{г}$ и $V_s = 0,132 \text{ см}^3/\text{г}$, то для образцов, модифицированных гидроксиокомплексами в количестве 5 ммоль Fe^{3+} на грамм образца, они составляют соответственно $131 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,2 \text{ см}^3/\text{г}$.

При увеличении количества модифицирующего агента площадь поверхности заметно возрастает до $170 \text{ м}^2/\text{г}$, сорбционный объем увеличивается незначительно [10–12].

Принимая во внимание все вышеперечисленное, можно говорить о следующем механизме формирования пористой структуры модифицированных материалов.

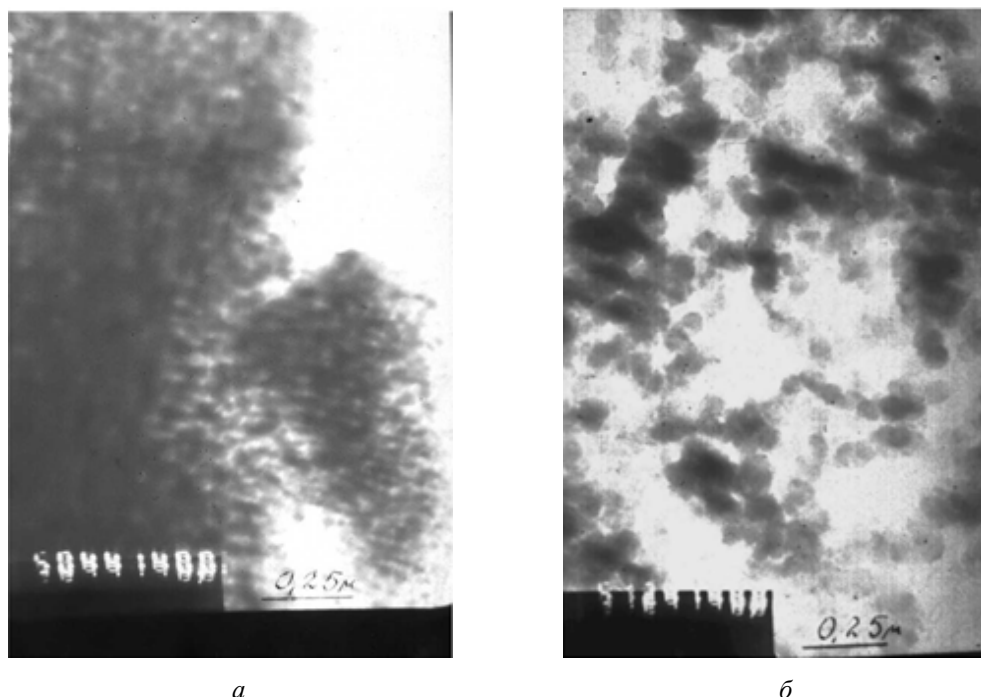
На рис. 5 представлена общая схема процесса модифицирования $2Co_2[Fe(CN)_6] \cdot K_4[Fe(CN)_6] \times 3H_2O$ гидроксиокомплексами $Fe_x(OH)_{4x}Fe_x$.

На рис. 6 проиллюстрирована общая схема формирования пористой структуры образцов при модифицировании $2Co_2[Fe(CN)_6] \cdot K_4[Fe(CN)_6] \times 3H_2O$ гидроксиокомплексами $Fe_x(OH)_{4x}Fe_x$.

Далее были рассмотрены варианты протекания процесса модифицирования $2Co_2[Fe(CN)_6] \times K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ гидроксиокомплексами $Fe_x(OH)_{4x}Fe_x$, которые приведены на рис. 7.

Комментируя варианты процесса модифицирования $2Co_2[Fe(CN)_6] \cdot K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ гидроксиокомплексами $Fe_x(OH)_{4x}Fe_x$, можно констатировать следующее: случай *a* – идеальный случай протекания процесса модифицирования $2Co_2[Fe(CN)_6] \cdot K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ гидроксиокомплексами $Fe_x(OH)_{4x}Fe_x$; случай *б* – образование деформированных слоев $Co_2[Fe(CN)_6]$ островных образований $Fe_x(OH)_{4x}Fe_x$; *з* – неполный процесс модифицирования $2Co_2[Fe(CN)_6] \times K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ гидроксиокомплексами $Fe_x(OH)_{4x}Fe_x$; *д* – процесс модифицирования $2Co_2[Fe(CN)_6] \cdot K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ гидроксиокомплексами $Fe_x(OH)_{4x}Fe_x$ с формированием на поверхности слоев $Co_2[Fe(CN)_6]$ агломератов $[Fe_x(OH)_{4x}Fe_x]_n$, образованных $Fe_x(OH)_{4x}Fe_x$.

Далее были изучены ионообменные свойства модифицированного ферроцианида кобальта с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии.



a

б

Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки:
a – исходный ферроцианид кобальта; *б* – модифицированный ферроцианид кобальта

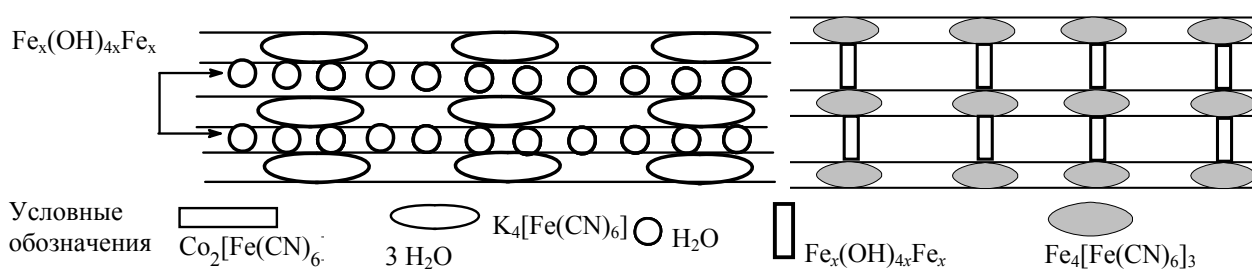


Рис. 5. Общая схема процесса модифицирования $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ гидроксокомплексами $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$

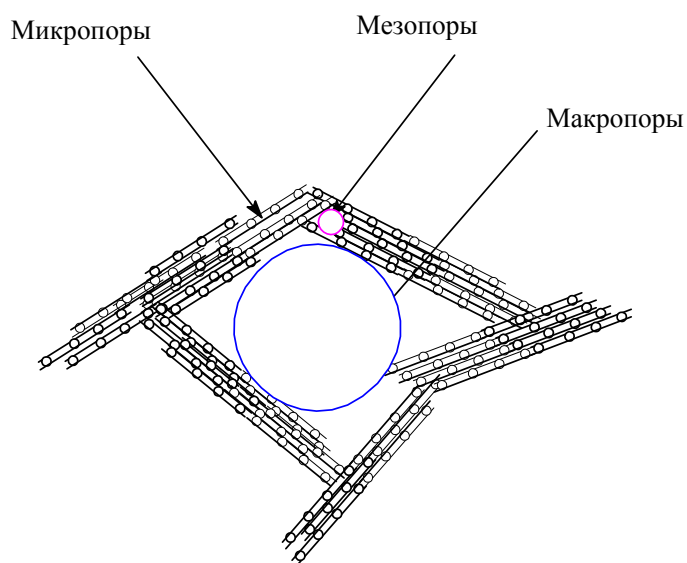


Рис. 6. Схема формирования пористой структуры образцов при модифицировании $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ гидроксокомплексами $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$

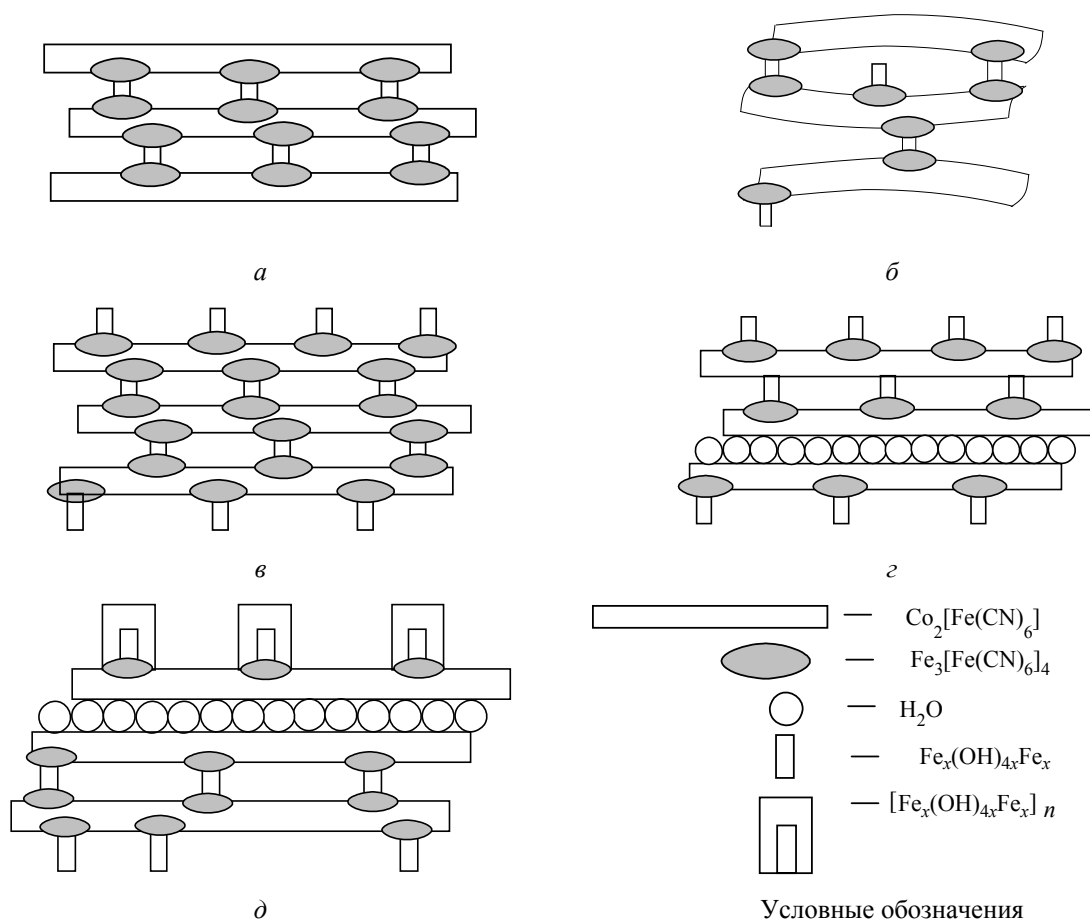


Рис. 7. Варианты процесса модифицирования $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ гидроксокомплексами $\text{Fe}_x(\text{OH})_4\text{Fe}_x$

В ходе многочисленных исследований показано, что радиоактивные изотопы оказывают сильное негативное воздействие на организм человека, которое приводит к нарушению нормального протекания биохимических циклов, вызывает нарушение структурных связей ДНК и в конечном итоге меняет генетический код.

Основные свойства радиоизотопов представлены в табл. 3.

Целью настоящего раздела работы явились исследования, направленные на изучение ионообменных свойств ферроцианидов кобальта $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, интеркалированных гидроксокомплексами железа (III) по отношению к ионам Cs^+ , Na^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} и UO_2^{2+} .

На рис. 8 изображены данные по изучению влияния модифицирования гидроксокомплексами железа (III) ферроцианида кобальта состава $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ на статическую обменную емкость.

Из представленных данных видно, что в результате модифицирования наблюдается заметный рост значений обменной емкости по отношению к ионам Cs^+ , Na^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} и UO_2^{2+} , соответственно в 1,2; 1,45; 2,43; 2,8; 2,61; 2,4 и 1,3 раза.

Следует отметить тот факт, что с увеличением количества модификатора (гидроксокомплексов железа (III)) более 5 ммоль на грамм исходного ферроцианида кобальта ионообменная емкость начинает несколько снижаться.

Таблица 3

Основные свойства радиоизотопов

Номер	Изотоп	Период полураспада, $T_{1/2}$	Вид и энергия излучения, МэВ (относительная интенсивность, %)	Степень радиотоксичности, группа	Влияние на организм человека
1	^{134}Cs	2,06 года	$E_\beta = 0,662$ (70); $E_\gamma = 0,796$ (99); $E_\gamma = 0,605$ (98)	Средняя (В)	Мышечные ткани, печень, почки
2	^{137}Cs	30,17 года	$E_\beta = 1,176$ (5); $E_\beta = 0,514$ (95); $E_\gamma = 0,662$ (85)	Средняя (В)	Мышечные ткани, печень, почки

Окончание табл. 3

Номер	Изотоп	Период полураспада, $T_{1/2}$	Вид и энергия излучения, МэВ (относительная интенсивность, %)	Степень радиотоксичности, группа	Влияние на организм человека
3	^{22}Na	2,60 года	$E_{\beta} = 0,545$; $E_{\gamma} = 0,511$ (180); $E_{\gamma} = 1,275$ (100)	Средняя (В)	Почки
4	^{60}Co	5,27 года	$\beta-E_{\beta} = 0,314$ (99); $E_{\gamma} = 1,173$ (100); $E_{\gamma} = 1,332$ (100)	Средняя (В)	Печень
5	^{90}Sr	28,8 года	$\beta-E_{\beta} = 0,546$	Высокая (Б)	Костные ткани, легкие
6	^{235}U	$7,038-10^8$ лет	$E_{\alpha} = 4,58$ (8); $E_{\alpha} = 4,40$ (62); $E_{\alpha} = 4,36$ (18); $E_{\alpha} = 4,22$ (6); $E_{\gamma} = 0,143$ (11); $E_{\gamma} = 0,185$ (54); $E_{\gamma} = 0,204$ (5)	Высокая (Б)	Костные ткани, легкие
7	^{238}U	$4,468-10^9$ лет	$E_{\alpha} = 4,20$ (77); $E_{\alpha} = 4,15$ (23)	Высокая (Б)	Костные ткани, легкие
8	^{125}Sb	2,60 года	$E_{\beta} = 0,61$; $E_{\gamma} = 0,427$ (31); $E_{\gamma} = 0,599$ (24)	Средняя (В)	Щитовидная железа
9	^{207}Bi	32,9 года	$E_{\gamma} = 0,570$ (98); $E_{\gamma} = 1,064$ (77)	Высокая (Б)	Печень, почки, нервная система

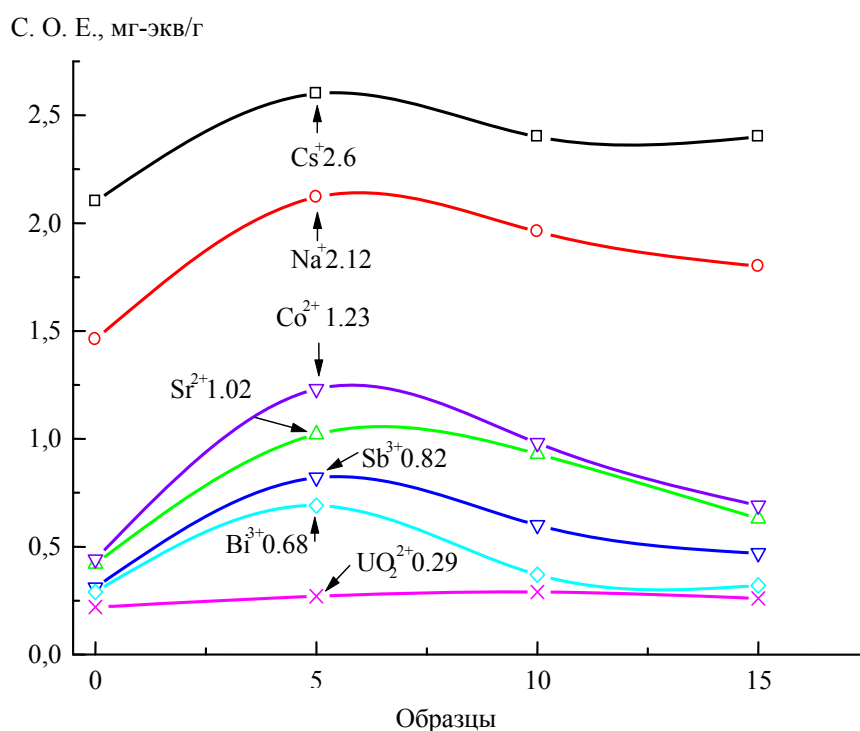


Рис. 8. Зависимость изменения значений статической обменной емкости (С. О. Е.) образцов по отношению к ионам Cs⁺, Na⁺, Sr²⁺, Co²⁺, Sb³⁺, Bi³⁺ и UO₂²⁺

Данное обстоятельство обусловлено прежде всего тем, что в ходе синтеза модифицированных сорбентов протекают два встречных процесса: с одной стороны происходит фиксация слоев $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и увеличивается доступность ионообменных центров, с другой – увеличивается количество модификатора с 5 ммоль на грамм исходного ферроцианида кобальта до 10 и выше, что приводит к формированию большего количества фазы $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Данная фаза формируется на базе соединения $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, входящего в состав исходного

$2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, тем самым снижая количество ионообменных центров.

Заключение. Таким образом, в ходе выполнения работ изучено влияние количества модификаторов на сорбционные ионообменные свойства ферроцианида кобальта.

На основании данных рентгенофазового анализа, мессбауэровской и ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и данных адсорбционно-структурного анализа предложена модель формирования пористой структуры модифицированного ферроцианида кобальта.

Показано, что введение гидроксокомплексов железа (III) в структуру ферроцианида кобальта приводит к увеличению статической обменной емкости по отношению к ионам Cs^+ , Na^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} и UO_2^{2+} , соответственно 2,6; 2,12; 1,23; 1,02; 0,82; 0,68 и 0,29 мг-экв/г, что в сравнении с исходным образцом составило 1,2; 1,45; 2,43; 2,8; 2,61; 2,4 и 1,3 раз.

Установлено, что с увеличением количества модификатора протекают последовательные изменения:

– при минимальном количестве модификатора (5 мг-экв/г $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$) образование деформированных слоев $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;

– при увеличении количества модификатора (до 10 мг-экв/г $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$) образование на поверхности слоев $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ слоев $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$;

– при увеличении количества модификатора (от 10 мг-экв/г $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$ и выше) протекает неполный процесс модифицирования $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, формирование на поверхности слоев $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ агломератов $[\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x]_n$, образованных $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$, что приводит к блокированию части ионообменных центров, а это и обуславливает некоторое снижение обменной емкости.

Литература

1. Влияние гидроксокомплексов алюминия, железа и циркония на пористую структуру монтмориллонита / В. С. Комаров [и др.] // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1991. № 5. С. 20–24.
2. Структура и термическая устойчивость монтмориллонита, модифицированного комплексом железа-циркония / В. С. Комаров [и др.] // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1992. № 2. С. 8–12.
3. Адсорбционно-структурные свойства монтмориллонита, интеркалированного гидроксокомплексами железа и редкоземельных металлов / А. С. Панасюгин [и др.] // Коллоидный журнал. 2003. № 3. С. 520–523.
4. Grütter A., von Gunter H. R., Rössler E., Keil R. Sorption of Strontium on Unconsolidated Glaciofluvial Deposits and Clay Minerals; Mutual Interference of Cesium, Strontium and Barium // Journal Radiochimica Acta, 1994. Vol. 64. P. 247–252.
5. Химия ферроцианидов / И. В. Тананаев [и др.]. М.: Наука, 1971. 320 с.
6. Кузнецов Ю. В., Щебетковский В. Н., Трусов А. Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М.: Атомиздат, 1974. 360 с.
7. Berry J. A. Sorption of radionuclides on sandstones and mudstones // Journal Radiochimica Acta, 1988. Vol. 44–45. P. 135–141.
8. Vesely V., Pekarek V. Synthetic inorganic ionexchangers. 2. Salts of heteropolyacids, insoluble ferrocyanides, synthetic aluminosilicates and miscellaneous exchangers // Talanta, 1972. Vol. 19, no 3. P. 1248–1253.
9. Semenishchev V. S., Voronina A. V., Oshtrakh M. I. Characterization of T-55 sorbent using ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution // Hyperfine Interactions.
10. Адсорбционно-структурные свойства интеркалированных ферроцианидов кобальта / А. С. Панасюгин [и др.] // Труды БГТУ, 2018. № 2: Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. С. 128–134.
11. Peculiarities of sorption isotherm and sorption chemisms of caesium by mixed nickel-potassium ferrocyanide based on hydrated titanium dioxide / A. V. Voronina [et al.] // Journal Radioanal. Nucl. Chem. 2013. Vol. 298. Issue 1. P. 67–75.
12. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 112 с.

References

1. Komarov V. S., Ratko A. I., Panasyugin A. S., Trofimenko N. Ye., Masherova N. P., Stesik S. V. The influence of hydroxocomplexes of aluminium, iron and zirconium on the montmorillonite porous structure. *Vestsi akademii nauk BSSR. Seriya khimicheskikh nauk* [Proceedings of the Academy of Sciences of BSSR. Series of Chemical Sciences], 1991, no. 5, pp. 20–24 (In Russian).
2. Komarov V. S., Ratko A. I., Panasyugin A. S., Trofimenko N. Ye., Masherova N. P. Structure and thermostability of montmorillonite modified with iron-zirconium complexes. *Vestsi akademii nauk BSSR. Seriya khimicheskikh nauk* [Proceedings of the Academy of Sciences of BSSR. Series of Chemical Sciences], 1992, no. 2, pp. 8–12 (In Russian).
3. Panasyugin A. S., Bondareva G. V., Kitikova N. V., Strukova O. V. Adsorption-structural properties of montmorillonite intercalated with hydroxocomplexes of iron and rare earth metals. *Kolloidnyy zhurnal* [Colloid Journal], 2003, no. 3, pp. 520–523 (In Russian).
4. Grütter A., von Gunter H. R., Rössler E., Keil R. Sorption of Strontium on Unconsolidated Glaciofluvial Deposits and Clay Minerals; Mutual Interference of Cesium, Strontium and Barium. *Journal Radiochimica Acta*, 1994, vol. 64, pp. 247–252.

5. Tananaev I. V., Seyfer G. B., Kharitonov, Yu. Ya., Kuznetsov V. G. *Khimiya ferrotsianidov* [Chemistry of ferrocyanides]. Moscow, Nauka Publ., 1971, 320 p.
6. Kuznetsov Yu. V., Schebetkovsky V. N., Trusov A. G. *Osnovy ochistki vody ot radioaktivnykh zagryazneniy* [Fundamentals of water purification from radioactive contamination]. Moscow, Atomizdat Publ., 1974. 360 p.
7. Berry J. A. Sorption of radionuclides on sandstones and mudstones. *Journal Radiochimica Acta*, 1988, vol. 44–45, pp. 135–141.
8. Vesely V., Pekarek V. Synthetic inorganic ionexchangers. 2. Salts of heteropolyacids, insoluble ferrocyanides, synthetic aluminosilicates and miscellaneous exchangers. *Talanta*, 1972, vol. 19, no. 3, pp. 1248–1253.
9. Semenishchev V. S., Voronina A. V., Oshtrakh M. I. Characterization of T-55 sorbent using ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution. *Hyperfine Interactions*.
10. Panasyugin A. S., Tsyganov A. R., Masherova N. P., Grigoryev S. V. Adsorption-structural properties of intercalated cobalt ferrocyanides. *Trudy BGTU* [Proceeding of BSTU], 2018, no. 2: Chemical Technology, Biotechnology, Geoecology, pp. 128–134 (In Russian).
11. Voronina A. V., Semenishchev V. S., Nogovitsyna E. V., Betenekov N. D. Peculiarities of sorption isotherm and sorption chemisms of caesium by mixed nickel-potassium ferrocyanide based on hydrated titanium dioxide. *Journal Radioanal. Nucl. Chem.* 2013, vol. 298, issue 1, pp. 67–75.
12. Greg S., Singh K. *Adsorbtsiya, udel'naya poverhnost', poristost'* [Adsorption, specific surface, porosity]. Moscow, Mir Publ., 1984. 112 p.

Информация об авторах

Панасюгин Александр Семенович – кандидат химических наук, заведующий научно-исследовательской испытательной лабораторией очистки газовых выбросов «НИИЛОГАЗ». Белорусский национальный технический университет (220027, г. Минск, пр. Независимости, 65, Республика Беларусь). E-mail: niilogaz@tut.by

Цыганов Александр Риммович – академик Национальной академии наук Беларуси, доктор сельскохозяйственных наук, профессор, первый проректор. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tziganov@belstu.by

Машерова Наталья Павловна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры радиационной, химической, биологической защиты и экологии. Военная академия Республики Беларусь (220057, г. Минск, пр. Независимости, 220, Республика Беларусь). E-mail: masherov.petr@mail.ru

Григорьев Сергей Владимирович – старший научный сотрудник кафедры металлургии и литейных сплавов. Белорусский национальный технический университет (220027, г. Минск, пр. Независимости, 65, Республика Беларусь). E-mail: niilogaz@tut.by

Information about the authors

Panasyugin Aleksandr Semenovich – PhD (Chemistry), Head of the Research test Laboratory for Purification of Gas Emissions “NIIOLOGAS”. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220027, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: niilogaz@tut.by

Tsyganov Aleksandr Rimmovich – Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Agriculture), Professor, First Vice-rector. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tziganov@belstu.by

Masherova Natalia Pavlovna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Radiation, Chemical, Biological Protection and Ecology. Military Academy of the Republic of Belarus (220057, Nezavisimosti Ave., 220057, Minsk, Republic of Belarus) E-mail: masherov.petr@mail.ru

Grigor'yev Siarghey Vladimirovich – Senior Researcher, the Department of Metallurgy and Foundry Alloys. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220027, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: niilogaz@tut.by

Поступила 25.05.2019

УДК 678.06

А. А. Мартинкевич¹, А. И. Глоба¹, Н. Р. Прокопчук¹, Т. Н. Воробьева²,
Э. Т. Крутько¹

¹Белорусский государственный технологический университет

²Белорусский государственный университет

РАЗРАБОТКА ПОЛИИМИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

Исследована возможность создания термостойких пленкообразующих полимерных композиций для формирования защитных покрытий токопроводящих разводок металлических рисунков на полиимидных (ПИ) пленках, полученных путем низкотемпературной поликонденсации 4,4'-диаминодифенилового эфира с диангидридом пиромеллитовой кислоты в полярном апротонном растворителе – диметилформамиде с последующей термической циклодегидратацией образующейся полиамидокислоты в вакууме при постепенном подъеме температуры со скоростью 10°C/мин от 20 до 350°C. Предлагаемые для защиты токопроводящих дорожек, формируемых на ПИ-пленке, пленкообразующие композиции синтезировали на основе полиамидокислоты диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида, с добавлением комплексного модифицирующего реагента (эпоксидной смолы, содержащей тетрамалеамидокислоту).

Ключевые слова: полипиромеллитамидокислота, полиимид, полиимидная композиция, эпоксидная смола, тетрамалеамидокислота, функциональное покрытие.

A. A. Martinkevich¹, A. I. Hloba¹, N. R. Prokopchuk¹, T. N. Vorob'yova², E. T. Krut'ko¹

¹Belarusian State Technological University

²Belarusian State University

POLYIMIDE COMPOSITIONS FOR FUNCTIONAL COATINGS

The possibility of creating heat-resistant film-forming polymer compositions for the formation of protective coatings for conductive wiring of metallic patterns for polyimide (PI) films was studied. Polyimide was obtained by low-temperature polycondensation of 4,4'-diaminodiphenyl ether with pyromellitic acid dianhydride in polar aprotic solvent – dimethylformamide with a gradual rise in temperature at a rate of 10°C/min from 20 to 350°C. The film-forming compositions proposed for the protection of current-carrying paths formed on the PI film were synthesized from polyamic acid based on dianhydride 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic acid and 4,4'-diaminodiphenyloxide with the addition of a complex modifying agent (epoxy resin containing tetramaleamic acid).

Key words: polypirromellitic acid, polyimide, polyimide composition, epoxy resin, tetramaleamic acid, functional coating.

Введение. Постоянное совершенствование современной техники и технологии с целью создания новых изделий и устройств электронной, электротехнической, авиационной, космической и других отраслей промышленности предъявляет все возрастающие требования к используемым полимерным материалам, в том числе выполняющим защитные функции.

Среди известных пленкообразующих полимеров особое место занимают полиимиды (ПИ), отличающиеся уникальным комплексом деформационно-прочностных, электрофизических и термических свойств, сохраняющихся в широком температурном интервале [1–5]. Основным недостатком этого класса полимеров является невысокая адгезионная способность их к защищаемым субстратам [6, 7]. Решение данной проблемы возможно как за счет использования новых мономеров при синтезе поли-

амидокислот, так и путем химической модификации выпускаемых форполимеров полифункциональными реагентами. Анализ многочисленных исследований в области синтеза и изучения свойств новых ароматических ПИ, проведенный, например, в обзоре [8] и в других источниках, показал, что в настоящее время для достижения максимального соответствия свойств ПИ требованиям конкретных областей их применения наряду с варьированием строения диаминовой и диангидридной компонент макромолекул, используется и метод химической модификации известных форполимеров различными агентами. В качестве модифицирующих агентов применяют органические, неорганические вещества, элементарноорганические соединения. Это могут быть реакционноспособные мономеры, олигомеры и полимеры. Большой модифицирующий эффект может дать

использование имидосодержащих моно- и олигомеров для улучшения ряда эксплуатационных характеристик этого класса полимеров. Исследования по модифицированию ПИ олиго- и полимерными модификаторами проводятся уже более 35 лет. Начаты они с изучения свойств материалов, полученных из смесей полиамидокислот (ПАК) [9–11].

Авторами работы [12] получены сетчатые ПИ из полиаминоимида и пиромеллитамидокислот, проведено изучение влияния амидокислот на формирование структуры сополимеров, в частности, на частоту сшивки. Показана возможность улучшения термических и деформационно-прочностных свойств полипиромеллитимидных пленок путем введения в качестве модифицирующей добавки в поли-4,4'-дифенилоксидпиромеллитимид на стадии ПАК доступных алкилфенолформальдегидной и эпоксидной смол [13, 14].

Однако в работе [14] показано, что адгезионные свойства пленкообразующих композиций полиимидов на основе 3,3',4,4'-диангида пиромеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида, модифицированных только эпоксидной смолой, недостаточно высоки.

Ранее проведенные исследования химической модификации полиимидов N,N'-бис-малеинимидами различного химического строения показали, что введение этих бифункциональных модифицирующих соединений при термической твердофазной циклодегидратации обеспечивает увеличение молекулярной массы полиимидов как за счет взаимодействия модификатора с концевыми группами ПАК, так и за счет образования межцепных сшивок, не исключая при этом и гомополимеризацию N,N'-бис-малеинимида [15].

Это обусловлено способностью двойной связи в N,N'-бис-малеинимиде активироваться соседними карбонильными группами имидного цикла и раскрываться при взаимодействии с соединениями, содержащими подвижный атом водорода. Эти процессы в совокупности приводят к изменению химической структуры полиимида,

что является причиной изменения механических, термических и адгезионных свойств полимера.

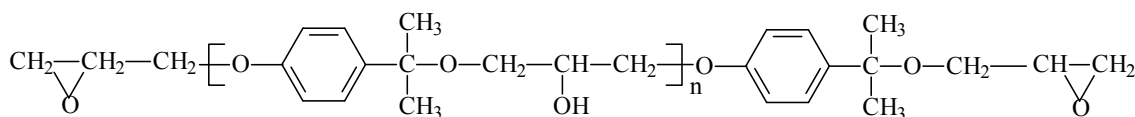
Присутствие же в молекуле модификатора четырех аналогичных малеинимидных и особенно малеинамидокислотных групп позволяет еще в большей степени усилить межмолекулярное взаимодействие в системе полимерной композиции и увеличить адгезию защитного покрытия, формируемого на субстратах различной природы.

Так, добавки в раствор полиамидокислоты полипиромеллитимида (ПАК-ПИМ) не только бифункциональных N,N'-бис-малеинимидов (БМИ), но и реакционно-способных полифункциональных олигомеров, обеспечивает повышение механических, термических и адгезионных свойств пленок, получаемых на основе таких пленкообразующих композиций [15, 16].

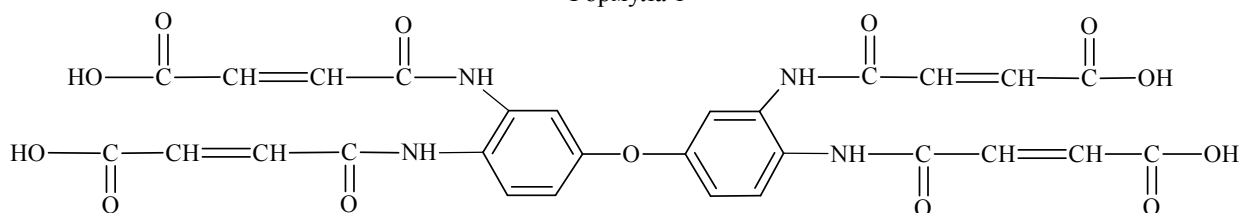
Цель данной работы – синтез и изучение свойств полиимидных пленкообразующих композиций, получаемых на основе диангида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида, модифицированных эпоксидной смолой (ЭС) марки Э-41р (формула 1), тетрамаалеамидокислотой (формула 2) и при их совместном присутствии.

Основная часть. Исследование проводили с использованием форполимера полиимида – полиамидокислоты (ПАК), относительная вязкость 0,5%-ного раствора которого в ДМФА при 20°C составляла 1,70–1,80.

В качестве мономеров для синтеза ПАК использовали свежеперекристаллизованные 4,4'-диаминодифенилоксид и диангидрид 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты. 4,4'-Диаминодифенилоксид очищали перекристаллизацией из изопропилового спирта с последующей сушкой при комнатной температуре. Диангидрид 3,3',4,4'-бензофенон-тетракарбоновой кислоты ($T_{пл} = 221–222^\circ\text{C}$) очищали кипячением в уксусном ангидриде с последующей возгонкой в вакууме. ДМФА сушили над гидридом кальция (CaH_2) и перегоняли под вакуумом, отбирая фракцию с $T_{кип} = 86^\circ\text{C}$ (5,5 кПа).



Формула 1



Формула 2

Синтез ПАК проводили низкотемпературной поликонденсацией эквимольных количеств исходных мономеров в диметилформамиде при температуре реакционной смеси 10°C по схеме 1.

В качестве модифицирующих агентов использовали эпоксидную смолу ЭД-41р и N,N,N',N'-тетрамалеамидокислоту, которую синтезировали взаимодействием N,N',N,N'-тетрааминодифенилоксида с малеиновым ангидридом в диметилформамиде по схеме 2.

Получение композиций форполимера проводили путем введения в раствор ПАК в диметилформамиде (ДМФА) расчетных коли-

честв модифицирующих компонентов – эпоксидного олигомера, содержащего N,N,N',N'-тетрамалеамидокислоту, перемешивали композицию в течение заданного времени до получения однородной массы и из полученных растворов отливали пленки на стеклянные подложки. Растворитель удаляли в вакууме при повышенной температуре. Пленки снимали с подложки и проводили их высокотемпературную твердофазную имидизацию путем прогрева в вакууме или инертной среде при ступенчатом повышении температуры от 20 до 350°C.

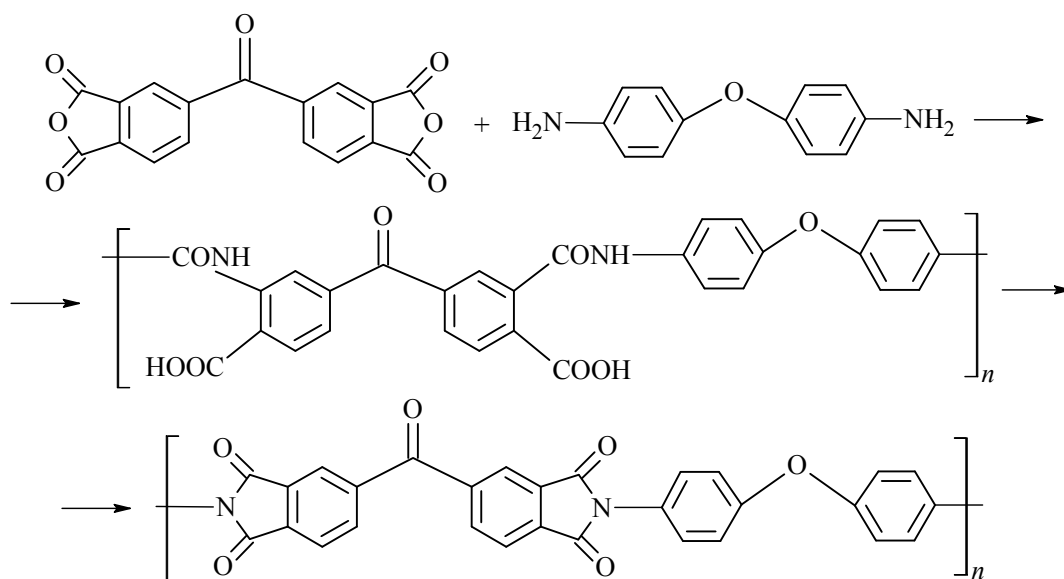


Схема 1

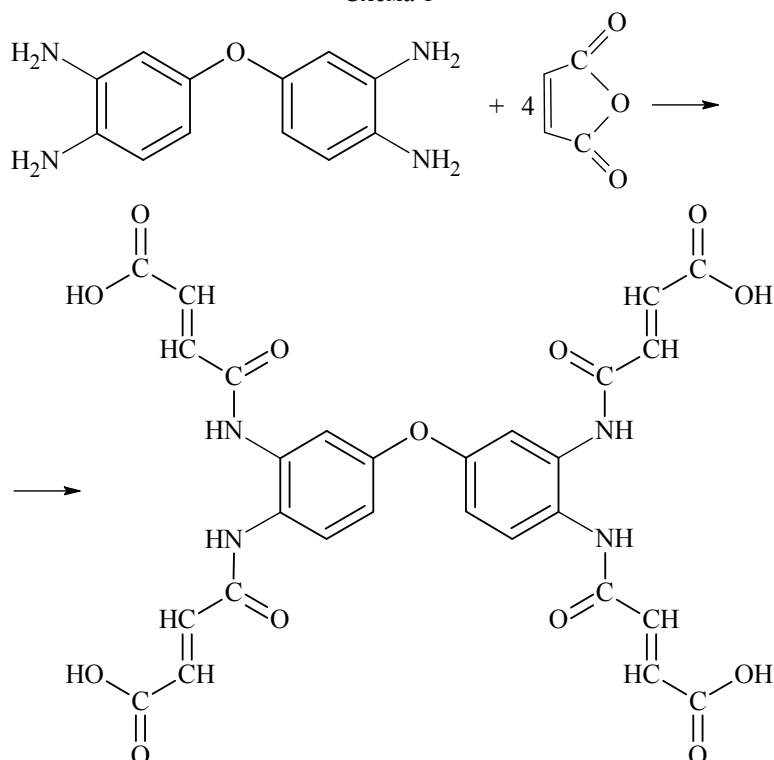


Схема 2

Контроль процесса термической циклодегидратации пленок, формируемых из полученных композиций, осуществляли методом ИК-спектроскопии с использованием Фурье-ИК-спектрометра Nicolet 7101 в диапазоне частот 4000–300 см⁻¹.

Деформационно-прочностные свойства модифицированных полиимидных пленок определяли на разрывной машине УМИВ (зажимная длина образца 25 мм, ширина 5 мм, толщина пленки 20–25 мкм) с постоянной скоростью растяжения 50 мм/мин. Погрешность определения составляла 5% с надежностью 0,95.

Изучение термостойкости образцов пленок полученных композиций проводили с помощью термоаналитической системы TGA/DSC1 Mettler Tobdo (Швейцария) в температурном интервале 20–800°C со скоростью нагрева 5°C/мин.

Эластичность покрытия медного рисунка, предварительно сформированного на полиимидной пленке (ПИ), полученной на основе диангирида пиромеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида, оценивали по числу перегибов на 180° при радиусе стержня 1 мм, которое выдерживало без растрескивания и отслаивания от защитного полиимидного слоя.

Адгезию защитного покрытия к металлоорганическому рисунку и полиимидной подложке определяли методом нормального отрыва участков поверхности покрытия.

Коррозионную стойкость медных проводников оценивали косвенно по падению их удельной электропроводности, которую опре-

деляли после выдерживания образцов в камере влажности (температура 40°C, относительная влажность 98%, 10 сут) и выражали в процентах по отношению к удельной электропроводности проводников перед загрузкой в камеру влажности.

Пленкообразующие композиции получали путем смешивания 20%-ного раствора ПАК в диметилформамиде (ДМФА) с расчетным количеством эпоксидной смолы и тетрамаалеамидокислоты (ТМАК).

Полученную композицию наносили на полиимидную пленку (ПИ) с нанесенным на ней металлическим рисунком методом полива или окунания.

При этом происходит удаление большей части растворителя. После сушки полученный защитный слой подвергали термообработке в вакууме при постепенном подъеме температуры от 100 до 300°C в течение 180 мин. В результате образовывалось прочно сцепленное с полиимидной подложкой эластичное защитное покрытие, обеспечивающее надежную защиту металлических проводников гибкой печатной платы от коррозии.

Таким образом, получены пленкообразующие композиции полиамидокислоты на основе 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида, содержащие 2–5 мас. ч. эпоксидной смолы и 1–3 мас. ч. тетрамаалеамидокислоты.

В таблице приведены результаты термических и механических характеристик полученных пленок.

Сравнительные характеристики защитного покрытия, формируемого на ПИ пленке, с нанесенным на нее металлическим рисунком

Соотношение компонентов, мас. ч.			Деформационно-прочностные и термические свойства			Адгезия, Н/см ²	Количество перегибов на 180°
ПАК	ТМАК	ЭС	прочность при разрыве, МПа	относительное удлинение при разрыве, %	температура деструкции, °C		
100	–	–	139	32	499	8	2–3
97	–	3	145	14	518	16	4–7
97	3	–	150	13	500	18	19–21
94	3	3	160	10	515	36	27–30
96	1	3	155	16	520	44	30–34
95	–	5	105	6	500	18	25–27
92	3	5	140	11	490	17	28–32
97	1	2	145	18	500	16	26–28
95	2	3	150	16	505	19	29–32

Примечание. Деформационно-прочностные и термические характеристики композиций определяли на неадгезированных пленках; адгезию и эластичность (количество перегибов на 180°) композиций – при формировании из них защитных покрытий функциональных медных рисунком на ПИ пленке.

Судя по результатам, приведенным в таблице, формируемая на стадии термической твердофазной имидизации сетчатая структура ароматического полиимида за счет реакционноспособных групп ЭС (содержание ЭС в композиции 3 мас. %) и функциональных групп ПАК предопределяет более высокие показатели термостойкости (температура термоокислительной деструкции возрастает на 19°C) и деформационно-прочностных свойств (прочность при разрыве возрастает на 6% и составляет 145 МПа) по сравнению с немодифицированным ПИ на основе ПАК-1.

Прочность при разрыве пленок, содержащих оптимальное количество каждого из модификаторов, возрастает на 11%, но при значительном (на 31%) снижении относительного удлинения при разрыве. Температура начала термоокислительной деструкции достигает 520°C. Это связано, по всей видимости, с тем, что данные модификаторы способствуют формированию в структуре ПИ сетчатой организации типа «сетка в сетке», что ведет к улучшению таких эксплуатационных характеристик ПИ пленок, как термостойкость и адгезия.

Особую ценность представляет тот факт, что введение в ПАК реакционноспособных модификаторов в определенной концентрации приводит к повышению адгезии покрытий к ПИ подложке и медному рисунку, нанесенному на нее, в комплексе с высокой эластичностью, оцениваемой по количеству перегибов такой структуры на 180°.

Использование композиции, содержащей 1 мас. % ТМАК и 3 мас. % олигомерной ЭС, позволило получить высококачественные защитные покрытия функциональных медных рисунков на ПИ пленке.

Повышенные температуры деструкции пленок полученных полиимидов из полиамидокислотных композиций по сравнению с немодифицированным полиимидом сохраняются для всех исследованных образцов (518–520°C).

В процессе модификации полиимида БЗФ-ДФО эпоксидной смолой и тетраамалеамидокислотой наблюдается экстремальная зависимость прочности при разрыве и начала термоокислительной деструкции от количества модификатора. Концентрации модифицирующих компонентов, при которых достигается оптимальный комплекс термических и деформаци-

онно-прочностных свойств полиимидных композиций, составляет 2–5 мас. ч. эпоксидной смолы и 1–3 мас. ч. тетраамалеамидокислоты. Для максимального улучшения прочностных характеристик пленкообразующих покрытий из предлагаемых композиций оптимальное значение количеств модифицирующих реагентов составляет: эпоксидная смола – 3 мас. ч., тетраамалеамидокислота – 1 мас. ч.

Более эластичны защитные полиимидные покрытия, полученные при содержании эпоксидной смолы 3 мас. ч., а тетраамалеамидокислоты 1 мас. ч., относительное удлинение их при разрыве составило 16%. Наиболее устойчива к комплексному воздействию температурно-силовых полей пленкообразующая композиция, состава: 3 мас. ч. эпоксидной смолы, 1 мас. ч. тетраамалеамидокислоты.

Сравнительное ИК-спектроскопическое исследование термической циклодегидратации показало, что в немодифицированных и модифицированных полиамидокислотных пленках, содержащих эпокси- и ОН-группы эпоксидной смолы, карбоксильные группы тетраамалеамидокислоты, сшивание макромолекул ПАК происходит по концевым группам полиамидокислоты. Это предположение основывается на том, что при термической циклодегидратации модифицированных композиций уменьшения их степени имидизации по сравнению с немодифицированными образцами не наблюдается, т. е. такое взаимодействие равнозначно повышению длины цепи макромолекул полиамидокислот, обуславливая улучшение прочности образцов термообработанных пленок.

Заключение. Таким образом, проведенные исследования показали, что сформированные из полученных полиимидных композиций защитные покрытия функциональных медных рисунков на полиимидных пленках обладают высокими термическими свойствами, пленкообразующей способностью, эластичностью, повышенными деформационно-прочностными показателями, улучшенной адгезией к металлическому слою на полиимидной пленке по сравнению с немодифицированным полимером и могут быть использованы для создания защитных покрытий функциональных металлических рисунков, формируемых из электрохимических растворов на полиимидной пленке ПМ.

Литература

1. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров / Н. А. Адлова [и др.]; под общ. ред. М. М. Котона. Л.: Наука, 1968. 212 с.
2. Полиимиды – класс термостойких полимеров / М. И. Бессонов [и др.]; под общ. ред. М. И. Бессонова. Л.: Наука, 1983. 308 с.
3. Бюллер К. У. Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984. 530 с.

4. Полиимиды. Синтез, свойства, применение / Э. Т. Крутько [и др.]; под общ. ред. Н. Р. Прокопчука. Минск: БГТУ, 2002. 303 с.
5. Михайлин Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 623 с.
6. Vorob'yova T. N. Adhesion interaction between electrolessly deposited copper film and polyimide // *J. Adhes. Sci. Techn.* 1997. Vol. 11. No. 2. P. 167–182.
7. Химическая металлизация полиимидных пленок: получение и механизм процесса / Е. Л. Вечеркина [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А.* 2007. Т. 49, № 2. С. 246–253.
8. Lee C. J. Polyimidesiloxanes: chemistry and applications // *Polymers for electronic and ftonicapplication*. Princeton, New Jersey, 1992. 98 p.
9. Смирнова В. Е. О структуре полиимидных композиций из смесей полиамидокислот // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А.* 1985. Т. 17, № 9. С. 1954–1961.
10. Смирнова В. Е. Механические свойства и способы получения высокомолекулярных пленок из полиимидных композиций // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А.* 1991. Т. 33, № 11. С. 2445–2451.
11. Повышение термостабильности полиалканимида с помощью специальных добавок / Е. В. Калугина [и др.] // *Пластические массы.* 1993. № 3. С. 30–32.
12. Сетчатые полиимиды с пиромеллитимидными межузловыми фрагментами / А. П. Краснов [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А.* 1997. Т. 39, № 4. С. 600–605.
13. Химическая модификация полипиромеллитимидных пленок олигомерными смолами / О. В. Меньшикова [и др.] // *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 2003. № 1. С. 76–80.
14. Химическая модификация эпоксидного олигомера форполимером полиимида / А. В. Николайчик [и др.] // *Материалы. Технологии. Инструменты.* 2004. Т. 9, № 4. С. 44–49.
15. Модифицированный поликапроамид и клей-расплав на его основе / Н. Р. Прокопчук [и др.] // *Труды БГТУ.* 2018. № 2: Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. С. 40–45.

References

1. Adrova N. A., Bessonov M. I., Lius L. A., Rudakov A. P. *Poliimidy – novyy klass termostoykikh polimerov* [Polyimides – a new class of heat-resistant polymers]. Leningrad, Nauka Publ., 1968. 212 p.
2. Bessonov M. I., Koton M. M., Kudryavcev V. V., Layus L. A. *Poliimidy – klass termostoykikh polimerov* [Polyimides – class of heat-resistant polymers]. Leningrad, Nauka Publ. 1983. 308 p.
3. Byuller K. U. *Teplo- i termostoykiye polimery* [Heat and heat resistant polymers]. Moskow, Khimiya Publ., 1984. 530 p.
4. Krut'ko E. T., Prokopchuk N. R., Martinkevich A. A., Drozdova D. A. *Poliimidy. Sintez, svoystva, primeneniye* [Polyimides. Synthesis, properties, application]. Minsk, BGTU Publ., 2002. 303 p.
5. Mikhaylin Yu. A. *Termoustoychivyye polimery i polimernyye materialy* [Heat-resistant polymers and polymeric materials]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2006. 623 p.
6. Vorob'yova T. N. Adhesion interaction between electrolessly deposited copper film and polyimide. *Journal Adhesives. Sci. Tech.* 1997, vol. 11, no. 2, pp. 167–182.
7. Vecherkina E. L., Kudaykulova S. K., Iskakov R. M., Zhubanov B. A., Voytekunas V., Abadie J. M. Chemical metallization of polyimide films: production and mechanism of the process. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya* [High molecular weight compounds], 2007, series A, vol. 49, no. 2, pp. 246–253 (In Russian).
8. Lee C. J. Polyimidesiloxanes: chemistry and applications. *Polymers for electronic and ftonicapplication*. Princeton, New Jersey, 1992. 98 p.
9. Smirnova V. E. About the structure of polyimide compositions from mixtures of polyamidic acids *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya* [High molecular weight compounds], 1985, series A, vol. 17, no. 9, pp. 1954–1961 (In Russian).
10. Smirnova V. E. Mechanical properties and methods for producing high modulus films from polyimide compositions. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya* [High molecular weight compounds], 1991, series A, vol. 33, no. 11, pp. 2445–2451 (In Russian).
11. Kalugina E. V., Kuleznev V N, Gumargalieva K. Z., Zaikov G. E. Increasing the thermal stability of polyalkanimide with the help of special additives. *Plasticheskiye massy* [Plastics], 1993, no. 3, pp. 30–32 (In Russian).
12. Krasnov A. P., Mit' V. A., Federova S. L., Komarova L. I. Mesh polyimides with pyromellitimide inter-node fragments. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya* [High molecular weight compounds], 1997, series A, vol. 33, no. 39, pp. 600–605 (In Russian).
13. Men'shikova O. V., Prokopchuk N. R., Krut'ko E. T., Paplevko I. G. Chemical modification of polypyromellithimide films by oligomeric resins. *Vesti NAN Belarusi. Ser. khim. navuk* [Series Chemical Sciences. News of NAS of Belarus], 2003, no. 1, pp. 76–80 (In Russian).

14. Nikolaychik A. V., Prokopchuk N. R., Martinkevich A. A., Krut'ko E. T. Chemical modification of epoxy oligomer with polyimide prepolymer. *Materialy. Tekhnologii. Instrumenty* [Materials. Technology. Instruments], 2004, vol. 9, no. 4, pp. 44–49 (In Russian).

15. Prokopchuk N. R., Krut'ko E. T., Zhuravleva M. V., Hloba A. I. Modified polycaproamide and hot melt glue based on it. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2018, no. 2: Chemical Engineering, Biotechnologies, Geocology, pp. 40–45 (In Russian).

Информация об авторах

Мартинкевич Александр Александрович – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: alexalleycat@mail.ru

Глоба Анастасия Ивановна – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Orion-2308@yandex.ru

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tnsippm@belstu.by

Воробьева Татьяна Николаевна – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры неорганической химии. Белорусский государственный университет (200006, г. Минск, ул. Ленинградская, 14, лаб. 611, Республика Беларусь). E-mail: vorob@bsu.by

Крутько Эльвира Тихоновна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ela_krutko@mail.ru

Information about the authors

Martinkevich Alexander Alexandrovich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alexalleycat@mail.ru

Hloba Nastassia Ivanovna – PhD (Chemistry), Senior Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Orion-2308@yandex.ru

Prokopchuk Nicolay Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tnsippm@belstu.by

Vorob'yova Tat'yana Nikolayevna – DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Non-organic Chemistry. Belarusian State University (lab. 611, 14, Leningradskaya str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vorob@bsu.by

Krut'ko El'vira Tikhonovna – DSc (Technology), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ela_krutko@mail.ru

Поступила 01.07.2019

УДК 665.61

О. Г. Горовых¹, К. Ф. Саевич², Б. А. Альжанов³

¹Филиал «Институт переподготовки и повышения квалификации»
Университета гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям
Республики Беларусь

²Белорусский государственный экономический университет

³Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям
Республики Беларусь

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОЛОСКОВ ОКОЛОЦВЕТНИКА ПОЧАТКОВ РОГОЗА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ОТ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Показана возможность использования волосков околоцветника початков рогоза (ВОПР) для очистки поверхностно загрязненных водных объектов от нефти, дизельного топлива, бензина, минерального масла в статических и динамических условиях при различной солености воды. Приведены методики для определения удерживающей способности ВОПР различных углеводородов. Определено изменение массы удерживаемых нефтепродуктов ВОПР в зависимости от времени контакта с загрязнителем. Показано, что увеличение времени контакта ВОПР с нефтепродуктами не увеличивает количество удерживаемого углеводорода. Определено минимальное время контакта ВОПР с нефтью и нефтепродуктами, обеспечивающее полное насыщение ВОПР, которое составляет 5 с. Определено количество нефтепродукта, которое можно утилизировать простым отжиманием предварительно пропитанного углеводородами ВОПР. Показано, что количество отжатого из пропитанного ВОПР нефтепродукта превышает 60%. Дана сравнительная характеристика удерживающей способности исследуемого природного материала с промышленно выпускаемыми нефтяными поглотителями на основе природных материалов. Предложено использовать в качестве эффективного нефтяного поглотителя для проведения работ по ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов (ЛАРН) природный материал – волоски околоцветника початков рогоза, который в достаточном количестве произрастает на территории Республики Беларусь.

Ключевые слова: поглотители нефти, волоски околоцветника рогоза, нефть и нефтепродукты.

O. G. Gorovykh¹, K. F. Saevich², B. A. Alzhanov³

¹ Branch “The Institute for Retraining and Professional Development” of the University
of Civil Protection of the Ministry for Emergency Situations of the Republic of Belarus

²Belarusian State Economic University

³University of Civil Protection of the Ministry for Emergency Situations
of the Republic of Belarus

USING THE FUZZ OF THE TYPHA PERIANTH TO CLEAN WATER OBJECTS FROM OIL POLLUTION

The possibility of using the fuzz of the typha perianth (FTP) for cleaning surface-polluted water bodies from oil, diesel, gasoline, and mineral oil in static and dynamic conditions at different salinities is shown. Methods are given for determining the absorbing capacity of FTP of various hydrocarbons. The change in the absorption of the oil products of the FTP depending on the time of contact with the pollutant was determined. It is shown that an increase in the time of contact of the FTP with oil products does not increase the amount of absorbed hydrocarbon. The minimum time of contact of the FTP with oil and petroleum products has been determined, which ensures complete saturation of the FTP, which is 5 seconds. The amount of petroleum product, which can be disposed of by simply squeezing the pre-impregnated FTP, is determined. It is shown that the amount of the oil product pressed from the impregnated FTP exceeds 60%. The comparative characteristic of the absorbing ability of the studied natural material with industrially produced oil absorbers based on natural materials is given. It is proposed to use as an effective oil absorber for work on the elimination of emergency spills of oil and oil products (ESOP) natural material – the fuzz of the typha perianth, which grows in sufficient quantity in the territory of the Republic of Belarus.

Key words: oil absorbers, the fuzz of the typha perianth, petroleum and petroleum products.

Введение. Аварийные разливы нефти и нефтепродуктов (НиНП), возникающие при транспортировке по железной дороге, трубопроводным, автомобильным и водным транспортом, все также имеют место во всех странах мира, и все также остаются проблемы, связанные с эффективной ликвидацией этих разливов, как на твердых поверхностях, так и на водных объектах. Растворимость компонентов НиНП в воде хотя и различна, но в общем случае незначительна, поэтому распределение (накопление) составляющих НиНП происходит в первую очередь на поверхности и на дне водоемов [1, 2]. При толщине нефтяной пленки более 0,1 мм замедляются процессы газообмена [1, 2], а именно проникновение атмосферного кислорода в воду и удаление из воды углекислоты. Пленку НиНП толщиной 0,1 мм (и вплоть до 2 мм) собрать механическими способами невозможно. Наиболее эффективным методом ее ликвидации является сбор с поверхности воды с использованием различных поглотителей, в том числе и сорбентов. Основные задачи, которые необходимо реализовать при ликвидации разливов углеводородных соединений (УС) (нефть и нефтепродукты) – это провести аварийные мероприятия в минимальные сроки, эффективно собрать разлившийся продукт, с наименьшими экономическими затратами (дешево) и с минимальными последствиями для окружающей среды.

Применительно к нефтяным сорбентам данные требования в определенной мере взаимоисключающие. Дешевые сорбенты малоэффективны, и их использование увеличивает время ликвидации и не обеспечивает полной очистки объекта от загрязнения, малая эффективность сорбентов (небольшая сорбционная емкость) приводит к увеличению количества отходов после проведения ликвидационных мероприятий. Эффективные сорбенты углеводородов (искусственные), извлекающие нефтепродукты быстро и в полном объеме, – дорогостоящие, несовместимы с экосистемой и их утилизация приводит к дополнительному загрязнению окружающей среды.

Учитывая, что воздействие НиНП на живые организмы приводит к нарушению физиологической активности, болезням, вызванным внедрением углеводородов в организм, изменениям среды обитания и т. д. [1, 2], в последнее время большую значимость приобретают технологии, связанные с рациональным природопользованием, что обуславливает необходимость выбора наиболее дешевых сорбентов, характеризующихся высокой нефтеемкостью и способностью длительное время находиться в связанном состоянии с нефтью и нефтепродук-

тами. Они должны быть экологически чистыми и легко утилизируемыми материалами [3].

Поэтому наиболее целесообразно применять при ликвидации разливов УС природные поглотители, так как при их использовании не наносится вреда окружающей среде. Даже если при использовании природных поглощающих материалов часть отработавшего или не работающего, но внесенного на территорию очищаемого объекта поглотителя не удастся собрать, то через определенный промежуток времени он разложится естественным путем.

Сейчас в мире производится или используется для ликвидации разливов нефти около двух сотен различных сорбентов. В Беларуси это «Лигносорб» [4] и «Лессорб».

Наиболее известными нефтесорбентами на основе природных материалов российского производства являются: Лессорб, Ньюсорб (г. Брянск), Петросорб (г. Санкт-Петербург), Версойл и Вермос (г. Апатиты), Миксойл (г. Екатеринбург), Эконафт (г. Курск), Синтап-экс (г. Уфа), Поролас (г. Москва), Уремикс (г. Владимир) и др. [5].

Среди зарубежных нефтесорбентов, изготавливаемых на основе природных материалов, известны ПитСорб (ФРГ), SORBIX WB 0/2 перлит, прошедший специальную обработку (Дания), «Элькосорб» на основе сельскохозяйственных отходов (Финляндия) [6].

Несмотря на уже имеющиеся разнообразные сорбционные материалы, для удовлетворения требований времени (экосовместимость и эффективность) поиск новых материалов и новых решений, обеспечивающих извлечение поверхностных нефтезагрязнений, для ликвидации разливов НиНП продолжается.

По нашему мнению, описанным требованиям в большей мере соответствует такой природный материал, как волоски околоцветника початков рогоза. Рогоз широко распространен, сравнительно дешев и доступен, что позволяет его использовать в качестве собирающего материала при проведении аварийных разливов УС.

Основная часть. Цель данного исследования – определение поглощающих свойств волосков околоцветника початков рогоза (ВОПР) по отношению к различным нефтепродуктам и нефти в статических и динамических условиях, а также при нахождении НиНП на водной поверхности с различной концентрацией содержащихся в ней солей. Исследование проводили на образцах ВОПР, собранных на территории водоемов Борисовского района Минской области.

Рогоз широколистный (*Typha latifolia*) встречается часто по всей территории республики. Растет на мелководье в озерах, реках и

старицах, на низинных болотах, в заболоченных черноольшаниках, на других влажных местах – по канавам, обводненным карьерам и т. п., может образовывать значительные плотные заросли. Рогоз – это многолетнее поликарпическое травянистое растение с толстым горизонтальным ветвистым ползучим корневищем и также толстым прямостоячим неветвистым стеблем без узлов высотой до 2 м. Соцветия (початки) длинно-цилиндрические, плотные, бархатистые, колосовидные, до 1,5 см в диаметре, темно-коричневые (рис. 1).



Рис. 1. Початок рогоза широколиственного с отделяющимися волосками околоцветника

Масса одного початка достигает 180 г. Плотность нераспушенных ВОПР составляет $0,21 \text{ г/см}^3$. Околоцветник женских цветков состоит из длинных волосков. Строение отдельных волосков представлено на рис. 2.

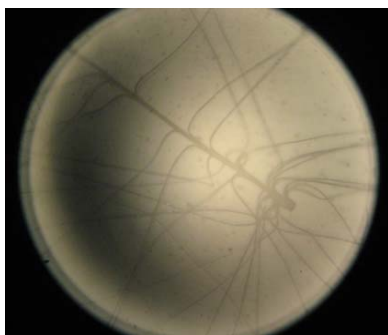


Рис. 2. Строение отдельного волоска околоцветника початка рогоза (микроскоп МЕТАМ ЛВ-32; 50-кратное увеличение)

Распушенные ВОПР представляют собой пушистую массу (рис. 3), которую можно использовать для сбора с водной поверхности разлившихся ННП.

Химический состав прицветных волосков (пух) представлен углеводами (целлюлоза, пентозаны, в гидролизате – арабинозами).

Урожайность воздушно-сухой подземной фитомассы рогоза широколистного достигает 115 т/га [7].



Рис. 3. Волоски околоцветника початков рогоза, закрепленные в металлической сетке

Дополнительной обработке (сушке, активации в различных химических реагентах и т. д.) образцы не подвергались. Для определения поглощающей способности ВОПР за основу была взята методика ТУ 214-10942238-03-95, изложенная в работе [8].

Для извлечения напитавшегося материала нами было изготовлено специальное металлическое приспособление.

Металлическая сетка имеет квадратные ячейки размером 0,3 мм, диаметр приспособления – 6,5 см, высота цилиндрической части приспособления – 2 см, высота ручки 23 см.

При испытании материалов на поглощающую способность использовали весы, с пределом взвешивания 1000 г и пределом допускаемой погрешности $\pm 0,01 \text{ г}$.

При помощи электронных весов Adventurer Onaus Corp (предел взвешивания – 1500 г, точность взвешивания – 0,01 г) определяли массу пустого приспособления $G_{\text{пр}}$. В стеклянную чашку помещали нефтепродукт, опускали туда приспособление для извлечения пропитанного нефтепродуктом материала, выдерживали в нефтепродукте 5 мин и затем извлекали приспособление из нефтепродукта, держа его под углом. Давали в течение 2 мин стечь нефтепродукту и определяли массу приспособления с оставшимся нефтепродуктом G_i . Эксперимент проводился многократно.

Массу нефтепродукта, удерживаемого приспособлением, определяли по выражению

$$m_{\text{нпр}} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{n} - m_{\text{пр}}, \quad (1)$$

где $m_{\text{нпр}}$ – масса удерживаемого приспособлением нефтепродукта, г; m_i – масса приспособления с удерживаемым нефтепродуктом в i -м эксперименте, г; n – количество опытов; $m_{\text{пр}}$ – масса приспособления, г.

Определение поглощающей способности волосков околоцветника початков рогоза проводили в следующей последовательности. Перед испытаниями ВОПР выдерживают в открытом виде, ничем не накрывая, позволяя ему

прийти в состояние равновесия при температуре (18–20)°С и относительной влажности (70 ± 20)% в течение 7 дней.

Навеску исследуемого материала – волосков околоцветника початков рогоза – в количестве 1 г размещали в приспособлении и помещали в емкость, наполненную углеводородом (нефть или нефтепродукт) в количестве 200 мл. Накрывали емкость с углеводородом и навеской ВОПР крышкой. Время контакта навески ВОПР с углеводородом составляло 10 мин. Затем извлекали приспособление с порцией ВОПР, удерживающего нефтепродукт из углеводорода, давали стечь углеводороду с приспособления и порции ВОПР в течение 2 мин и определяли массу ВОПР с удерживаемым нефтепродуктом и с приспособлением (рис. 4).

Массу нефтепродукта $m_{НП}$, удерживаемого природным материалом (ВОПР), в единичном опыте рассчитывали по зависимости

$$m_{НП} = m_i - m_{ВОПР} - m_{нпр} - m_{пр}, \quad (2)$$

где $m_{НП}$ – масса удерживаемого нефтепродукта в i -м опыте, г; m_i – масса нефтепродукта с порцией ВОПР и приспособлением, г; $m_{ВОПР}$ – масса порции ВОПР, взятой на анализ в i -м опыте, г.



Рис. 4. Извлечение пропитанного углеводородной жидкостью ВОПР

Полученное значение $m_{НП}$ делили на массу навески ВОПР и получали удерживающую способность материала G_{IN} (г нефтепродукта/г ВОПР).

$$G_{IN} = \frac{m_{НП}}{m_{ВОПР}}, \quad \text{г/г.} \quad (3)$$

Полученные результаты удерживающей способности ВОПР по нефти и таким нефтепродуктам, как топливо дизельное ЕВРО по ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2009), дизельное топливо, керосин КО-20 по ТУ 38.401-58-10-01, бензин АИ-92 К5 (зимний) по ТУ ВУ 400091131.006-2009, нефрас С-4 150/200 (уайт-спирит) по ГОСТ 3134-78, масло нейтральное по ТУ РБ 300220696.022-04, паракилол нефтяной по ТУ 38.101255-87, приведены в табл. 1.

К одним из основных качеств поглощающего материала для использования при ЛАРН относится возможность регенерации и утилизации поглотителя, которая показывает, насколько возможно его «освободить» от удерживаемого нефтепродукта. Предпочтительно использовать материалы с большим числом вариантов экологически приемлемой утилизации, так как не везде можно осуществить, например, высокотемпературное сжигание синтетических сорбентов (требуется особая система доочиски продуктов горения, которые могут содержать в том числе и цианистые соединения) или произвести их биологическое разложение.

Возможность регенерации поглотителя (ВОПР) проверяли испытанием на степень отжимания. Оценка степени отжимания проводили, опираясь на п. 10 ГОСТ 33627-2015 [9] в следующей последовательности. Пробу сухого материала ВОПР взвешивали и в приспособлении помещали на две минуты в соответствующий нефтепродукт (контроль времени по песочным часам), извлекали ВОПР с нефтепродуктом и давали НиНП стечь в течение 2 мин и снова взвешивали. В результате вычитания массы исходной навески порции сухих ВОПР определяли массу удерживаемого нефтепродукта ($m_{НП}$). Напитанный нефтепродуктом материал (ВОПР) помещали в отжимное устройство (рис. 5).



Рис. 5. Отжимное приспособление

Отжимное устройство имеет перфорированное дно и хорошо пригнанную верхнюю прижимную крышку. Верхнюю крышку прижимного устройства закручивали. Усилие поворота прижимного устройства контролировали динамометром (10 кПа).

После прекращения поступления через перфорированное дно нефтепродукта (время отжима не превышало 30 с), прижимную крышку освобождали и извлекали пробу отжатого материала. Пробу массы поглотителя переносили в предварительно взвешенную емкость и взвешивали. Остаточную массу нефтепродукта ($m_{НПО}$) определяли вычитанием взятой на анализ массы сухого материала. Количество отжатого НиНП определяли как разницу между удерживаемым нефтепродуктом и остаточной массой нефтепродукта. Для определе-

ния величины отжимаемого НиНП, выраженного в процентах, использовали выражение

$$\%_{отж} = \frac{m_{НП} - m_{НПО}}{m_{НП}} \cdot 100. \quad (4)$$

Затем переводили полученную величину в проценты от исходного количества поглощенной массы НиНП. Полученные результаты после первого отжима представлены в табл. 1 (столбцы 5 и 6).

Таблица 1

Поглощающая способность волосков околоцветника початков рогоза

Номер опыта	Нефтепродукт	Поглощающая способность G_{iN} , г/г	Средняя поглощающая способность G_N , г/г	Величина отжимаемого НиНП, %	Среднее значение отжимаемого НиНП, %	Плотность нефтепродукта ρ , кг/м ³
1	2	3	4	5	6	7
1	ЕН-590:2009	19,8	20,33	55,8	55	832 (15°C)
2		20,8		54,1		
3		20,4		55,1		
1	Дизельное топливо зимнее	30,46	28,9	71,6	69,2	0,828 (15°C)
2		31,82		68,9		
3		27,52		68,4		
4		25,62		58,7		
5		27,15		68,8		
6		30,2		69,7		
7		29,7		73,1		
8		28,7		74,6		
1	Нефть	16,8	17,4	74,4	62,9	0,823 (15°C)
2		17,57		55,0		
3		18,25		58,0		
4		17,94		58,9		
5		18,67		67,4		
6		15,82		61,1		
7		16,97		65,8		
1	Нефть	23,272	22,7	–	–	0,881 (15°C)
2		20,04		–		
3		24,668		–		
1	Керосин КО-20	18,3	17,4	63	63,3	0,812 (15°C)
2		17,8		63		
3		16,1		64		
1	Бензин АИ-92 К5 (зимний)	20,30	21,7	67,6	69	0,736 (15°C)
2		23,82		70,0		
3		24,43		69,9		
4		20,28		69,2		
5		19,67		68,5		
1	Нефрас С-4 150/200 (уайт-спирит)	17,04	18,8	76,35	67,8	0,812 (15°C)
2		18,9		60,57		
3		20,39		66,57		
1	Масло нейтральное	37,26	35,4	65,9	65,6	0,870 (15°C)
2		36,1		66,7		
3		37,5		66,8		
4		38,6		66,7		
5		32,2		66,6		
6		35,3		63,9		
7		32,7		62,9		
1	Параксиллол	11,88	24,6	59,5	–	0,863 (15°C)

Отжатый поглощающий материал можно опять использовать, хотя при этом его поглощающая способность несколько падает. После двадцати циклов она уменьшается на 10% от первоначальной. При сравнении полученных значений поглощающей способности и степени отжима с некоторыми из сорбентов, выпускаемых промышленностью на основе природных материалов (табл. 2), можно сделать вывод, что применение ВОПР в качестве нефтяного поглотителя является более эффективным при проведении работ по ЛАРН. Поглощающая способность ВОПР по дизельному топливу превышает такой сорбент, как Лессорб-1, в 8,7 раза, по нефти – как минимум в 4,3 раза, по бензину – в 8 раз.

Кроме того ВОПР позволяет проводить отжим. Масса отжатых нефтепродуктов в первом цикле составляет от 54,1 до 74,4% от общего количества удерживаемого нефтепродукта, что превышает этот показатель у известных промышленных сорбентов, по которым имеются литературные данные [3, 10, 11, 12, 13, 14, 15].

Так как ВОПР обладает высокой скоростью поглощения НиНП (время насыщения при контакте его со слоем НиНП не превышает нескольких секунд), можно предположить, что такое небольшое время насыщения определяется механизмом сорбции.

Механизм поглощения НиНП ВОПР можно отнести к когезионно-адгезионным, т. е. поглощение обеспечивается как на адгезии нефти к поверхности ВОПР, так и на когезионных свойствах нефти, которые позволяют большому количеству нефти удерживаться ВОПР. Так как поглощающий материал на основе ВОПР имеет форму разрыхленных нитей (рис. 5), когезия нефти способствует образованию застывшей массы, которая замедляет распространение нефти и облегчает сбор смеси нефти и сорбента.

Когезия обычно выше у более вязких нефтепродуктов, что и подтверждается проведенными измерениями (табл. 1).

Небольшое время поглощения позволяет механизировать процесс сбора НиНП. Другим свойством ВОПР, способствующим механизации сбора НиНП, является слабое сцепление отдельных волосков друг с другом, что позволяет без труда отделять необходимую порцию материала от всего его объема. И наконец, насыщенный НиНП слой ВОПР не распадается на отдельные части (рис. 6).



Рис. 6. ВОПР с удерживаемой им нефтью

Для определения поглощающей способности ВОПР при сборе НиНП с водной поверхности были проведены дополнительные испытания. В емкость объемом 3 дм³ помещали 2 дм³ водопроводной воды, сверху наливали 100 мл нефтепродукта. Емкость с нефтепродуктом укрепляли на встряхивающем устройстве ЛВУ-01 и устанавливали скорость встряхивания равную 49 об/с (рис. 7), это позволяло сформировать сплошную пленку на поверхности жидкости и эмульгированный слой (нефть в воде) толщиной в несколько сантиметров.

Таблица 2

Характеристика сорбентов, изготовленных на основе природных материалов

Сорбент	Природная основа	Сорбционная емкость, г/г	Сорбтив	Степень отжима нефти, %
Лессорб-1 [10]	Торф с фрагментами сфагнового мха	3,25	Дизтопливо	74 (в первом цикле) 55% (последующие циклы)
		4,0	Нефть	
		2,65	Бензин	
Пит Сорб [11, с. 64]	Торф	4 (6,19)	Нет данных	0
Ньюсорб [12]	Верховой сфанговый торф	4,6–9	Нет данных	Нет данных
Сонет-Сорб [3, 13]	Низовой торф	3,2–3,6	Нет данных	Нет данных
Profisorb Eco [14]	На основе сфагнового мха	3–7	Нет данных	Нет данных
Spill-Sorb [15]	Торфяной сфагновый мох	3,12	Дизтопливо	Нет данных
		3,96–8	Нефть	



Рис. 7. Определение удерживающей способности ВОПР в динамических условиях

После 5 мин встряхивания помещали на поверхность нефтепродукта 4 г ВОПР и продолжали проводить извлечение в динамических условиях в течение 5 мин при температуре воды 16,5–17°С. Затем извлекали поглотитель с удерживаемым нефтепродуктом металлической сеткой.

Время стекания воды и НиНП с сетки с поглотителем ВОПР составляло 2 мин (фиксация песочными часами). Удерживающая способность ВОПР в указанных условиях приведена в табл. 3.

Из представленных результатов видно, что удерживающая способность ВОПР практически

не изменилась при сборе с движущейся водной поверхности НиНП, по сравнению с удерживающей способностью в статических условиях (идеальные условия, максимальная поглощающая способность). Для определения удерживающей способности ВОПР при сборе НиНП с водной поверхности моря был приготовлен раствор «морская вода» (концентрация хлорида натрия 40 г/дм³). Порядок исследования соответствовал ранее описанному для водопроводной воды.

Результаты проведенных измерений представлены в табл. 4. Из представленных результатов видно, что концентрация солей в воде также не влияет на поглощающую способность исследуемого природного материала – ВОПР. Для определения влияния поглощающей способности от времени контакта ВОПР с нефтепродуктом провели исследования, во время которых полностью погружали навеску ВОПР в НиНП и выдерживали заданное время.

Затем ВОПР с поглощенным нефтепродуктом извлекали, давали стечь нефтепродукту в течение 2 мин (фиксация по песочным часам) и определяли количество поглощенного нефтепродукта. Результаты полученных измерений представлены на графиках (рис. 8 и 9).

Таблица 3

Поглощающая способность ВОПР различных углеводородов, расположенных на водной поверхности пресного водоема в динамических условиях

Нефтепродукт	Поглощающая способность G_{iN} , г/г	Средняя поглощающая способность G_N , г/г	Количество отжимаемого нефтепродукта, %	Количество отжимаемого нефтепродукта, %
Ен-590	26,4	20,61	62,8	60,26
	24,4		67,7	
	24,6		65,9	
	17,9		53,2	
	16,42		56,03	
	13,92		55,98	
Ен-590*	14,7	14,6	51,9	52,4
	14,8		52,3	
	14,3		53	
Дизельное топливо	35,35	35,35	27,3	27,3
Нефрас С2 80/120	15,80	15,4	63,3	63,36
	15,5		67	
	14,82		60,4	
Нефрас С-4 150/200	18,06	18,74	57,8	61,4
	18,46		67,5	
	19,7		58,9	
Масло нейтральное	88,38	101,04	62,5	59,2
	76,57		59,4	
	122,71		57	
	116,50		57,8	

Примечание. *Использовали рогоз после семи лет хранения.

Таблица 4

Поглощающая способность ВОПР различных углеводородов с поверхности воды, содержащей хлорид натрия (динамические условия)

Нефтепродукт	Поглощающая способность G_{IN} , г/г	Средняя поглощающая способность G_N , г/г	Количество отжимаемого нефтепродукта, %	Количество отжимаемого нефтепродукта, ср. %
Е-590	17,3	20,2	62,1	62,6
	20,0		64,7	
	23,2		61,0	
Е-590	12,5	12,62	46,3	48,7
	13,9		54,4	
	11,4		45,5	
Е-590*	16,8	18,2	53,6	58,9
	19,0		61	
	18,8		62	
Нефрас С-4	17,5	19,2	53	54
	19,7		54	
	20,5		55	
	19,2		54	

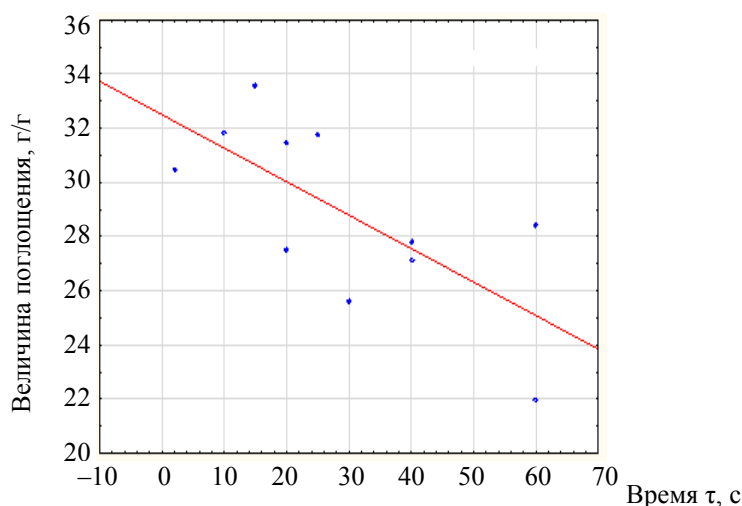


Рис. 8. Изменение поглощающей способности ВОПР в зависимости от времени контакта с поглощаемым веществом (дизельное топливо)

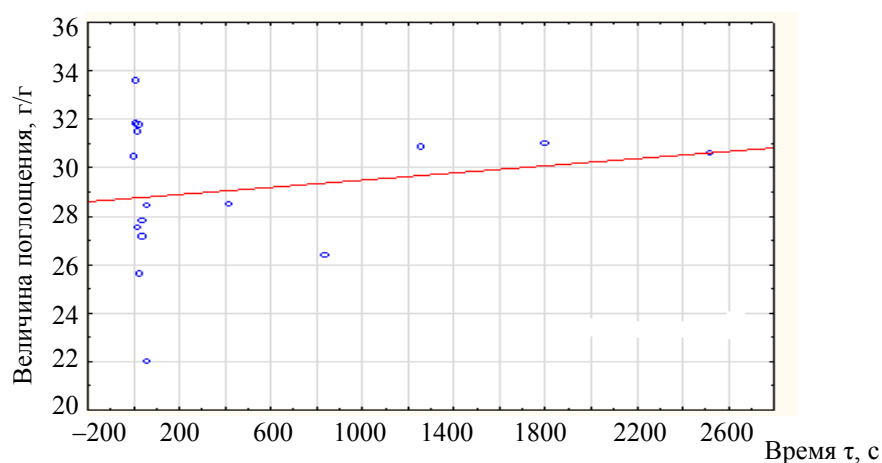


Рис. 9. Изменение поглощающей способности ВОПР в зависимости от времени контакта с поглощаемым веществом (дизельное топливо)

Из представленных на рис. 7 и 8 графиков видно, что поглощающая способность ВОПР слабо меняется с изменением времени контакта его с углеводородной жидкостью, и находится в преде-

лах 32–25 г/г. Причем если на рис. 8 в интервале времени от 5 до 60 с регрессионная кривая указывает на снижение поглощающей способности, то на графике, изображенном на рис. 9, поглощаю-

щая способность незначительно повышается, что соответствует общей тенденции, характерной для всех поглощающих материалов. Однако такое незначительное повышение поглощающей способности указывает на возможность быстрого сбора материала (ВОПР) с поверхности воды, что позволит механизировать данный процесс, что еще раз указывает на перспективность использования рассматриваемого природного материала.

Заключение. Полученные при изучении удерживающей способности природного материала ВОПР результаты позволяют сделать вывод о перспективности использования рассматриваемого природного материала в качестве наиболее эффективного поглотителя при проведении аварийно-спасательных работ при ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов в условиях Беларуси и других стран.

Литература

1. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
2. Mazeans L., Budzinski H. // *Environ. Sci. Technol.* 2002. No. 36(2), P. 130.
3. Чухарева Н. В., Шишмина Л. В. Сравнение сорбционных свойств торфа верхового и низинного типов по отношению к товарной нефти и стабильному газовому конденсату // *Химия растительного сырья*. 2012. № 4. С. 193–200.
4. Лиж Ю. В. Беларуси началось производство уникального нефтесорбента // *Советская Беларусь*. 2015. № 27. С. 2.
5. Будыкина Т. А., Будыкина К. Ю. Перспективные реагенты и комплексы для ликвидации аварийных разливов нефти [Электронный ресурс] // *Современные материалы, техника и технологии*. 2016. № 4 (7). С. 21–27. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/perspektivnye-reagenty-i-kompleksy-dlya-likvidatsii-avariyuyh-razlivov-nefti> (дата обращения: 02.12.2018).
6. Каменщиков Ф. А., Богомольный Е. И. Нефтяные сорбенты. Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. 286 с.
7. Гигевич Г. С., Власов Б. П., Вынаев Г. В. Высшие водные растения Беларуси. Эколого-биологическая характеристика, использование и охрана. Минск: БГУ, 2001. 231 с.
8. Каменщиков Ф. А., Богомольный Е. Н. Удаление нефтепродуктов с водной поверхности и грунта. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика»; Институт компьютерных исследований, 2006. 528 с.
9. Уголь активированный. Стандартный метод определения сорбционных характеристик адсорбентов: ГОСТ 33627–2015. М.: Стандартинформ, 2016. 12 с.
10. Сорбенты «Лессорб» ТУ 9010-002-35615057-99 / ТУ 0390-001-35615057-99. Технические характеристики [Электронный ресурс] // *Лессорб*. URL: <http://www.lessorb.ru/sredstva-sorbcionno-ochistki/sorbenty-nefteproduktov/sorbenty-lessorb> (дата обращения: 02.12.2018).
11. Сорбционный метод ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов: учеб. пособие / Н. А. Самойлов [и др.]. М.: Химия, 2001. 190 с.
12. Сорбент «НьюСорб» – гидрофобный сорбент для нефти и нефтепродуктов. Технические характеристики [Электронный ресурс] // *ХимСтройИнжиниринг*. URL: <https://him-stroy.ru/catalog/ochistka-vod-ot-nefteproduktov/sorbent-nyusorb-mineral/> (дата обращения: 05.12.18).
13. Будыкина Т. А., Емельянов С. Г. Процессы и аппараты защиты гидросферы. М.: Академия, 2010. 288 с.
14. Органические и органо-минеральные соединения природных и техногенно-нарушенных экосистем: [промежуточный] отчет о науч.-исслед. работе «Почва и почвенный покров России как основа ее устойчивого развития» [Электронный ресурс]. URL: <https://istina.msu.ru/download/40540229/1gM7Sb:YvtXjuq3qHHT9uejkT3pfrkRvfo> (дата обращения: 05.12.18).
15. Сравнительные испытания эффективности сорбента Spill-Sorb с двумя главными конкурентами на российском рынке торфяных сорбентов [Электронный ресурс] // *Терра. Экология*. URL: <http://terra-ecology.ru/sravnitelnoe-ispytaniya-jeffektivnos> (дата обращения: 05.12.18).

References

1. Smirnov A. D. *Sorbtsionnaya ochistka vody* [Sorptions water purification]. Leningrad, Khimiya Publ., 1982. 168 p.
2. Mazeans L., Budzinski H. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, no. 36(2), p. 130.
3. Chukhareva N. V., Shishmina L. V. Comparison of sorption properties of peat of high and lowland types in relation to marketable oil and stable gas condensate. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant materials], 2012, no. 4, pp. 193–200 (In Russian).
4. Lijh Yu. Production of unique oil sorbent started in Belarus. *Sovetskaya Belarus'* [Soviet Belarus], 2015, no. 27, p. 2 (In Russian).
5. Budykina T. A., Budykina K. Yu. Perspective reagents and complexes for oil spill response. *Sovremennyye materialy, tekhnika i tekhnologii* [Modern materials, technics and technology], 2016, no. 4 (7),

pp. 21–27 (In Russian). Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/perspektivnye-reagenty-i-kompleksy-dlya-likvidatsii-avariynyh-razlivov-nefti/> (accessed 02.12.2018).

6. Kamenshchikov F. A., Bogomol'nyy Ye. I. *Neftyanyye sorbenty* [Oil sorbents]. Izhevsk, Institut komp'yuternykh issledovaniy Publ., 2003. 286 p.

7. Gigevich G. S., Vlasov B. P., Vynayev G. V. *Vysshiyee vodnyye rasteniya Belarusi. Ekologo-biologicheskaya kharakteristika, ispol'zovaniye i okhrana* [Higher aquatic plants of Belarus. Ecological and biological characteristics, use and protection]. Minsk, BGU Publ., 2001. 231 p.

8. Kamenshchikov F. A., Bogomol'nyy Ye. N. *Udalenie nefteproduktov s vodnoy poverkhnosti i grunta* [Removal of petroleum products from water and soil]. Izhevsk, NITS "Regulyarnaya i khaoticheskaya dinamika"; Institut komp'yuternykh issledovaniy Publ., 2006. 528 p.

9. GOST 33627–2015. Activated carbon. Standard method for determining the sorption characteristics of adsorbents. Moscow, Standartinform Publ., 2016. 15 p. (In Russian).

10. TU 9010-002-35615057-99 / TU 0390-001-35615057-99. *Sorbenty "Lessorb". Tekhnicheskkiye kharakteristiki* [Sorbents "Lessorb". Technical characteristics]. Available at: <http://www.lessorb.ru/sredstva-sorbcionno-ochistki/sorbenty-nefteproduktov/sorbenty-lessorb> (accessed 02.12.18).

11. Samoylov N. A., Khlestkin R. N., Shemetov A. V., Shamazov A. A. *Sorbtsionnyy metod likvidatsii avariynykh razlivov nefiti i nefteproduktov* [Method for the Elimination of Emergency Spills of Oil and Oil Products]. Moscow, Khimiya Publ., 2001. 190 p.

12. *Sorbent "N'yuSorb" – gidrofobnyy sorbent dlya nefiti i nefteproduktov. Tekhnicheskkiye kharakteristiki* [Sorbent "NewSorb" is a hydrophobic sorbent for oil and oil products. Specifications]. Available at: <https://himstroy.ru/catalog/ochistka-vod-ot-nefteproduktov/sorbent-nyusorb-mineral/> (accessed 05.12.18).

13. Budykina T. A., Yemel'yanov S. G. *Protsessy i apparaty zashchity gidrosfery* [Processes and devices for the protection of the hydrosphere]. Moscow, Akademiya Publ., 2010. 288 p.

14. *Organicheskkiye i organo-mineral'nyye soyedineniya prirodnykh i tekhnogenno-narushennykh ekosistem: [promezhutochnyy] ochet o nauch.-issled. rabote "Pochva i pochvennyy pokrov Rossii kak osnova yeye ustoychivogo razvitiya"* [Organic and organo-mineral compounds of natural and technogenically disturbed eco-systems: [interim] report on scientific research work "The soil and soil cover of Russia as the basis of its sustainable development"]. Available at: <https://istina.msu.ru/download/40540229/1gM7Sb:YvtXjuq3qHNT9uejkT3pfrkRvfo> (accessed 05.12.18).

15. *Sravnitel'nyye ispytaniya effektivnosti sorbenta Spill-Sorb s dvumya glavnyimi konkurentami na rossiyskom rynke torfyanykh sorbentov* [Comparative testing of the efficiency of the sorbent Spill-Sorb with two main competitors in the Russian market of peat sorbents]. Available at: <http://terraecology.ru/sravnitelnoe-ispytaniya-jeffektivnos> (accessed 05.12.18).

Информация об авторах

Горовых Ольга Геннадьевна – кандидат технических наук, доцент, профессор кафедры специальной подготовки. Филиал «Институт переподготовки и повышения квалификации» Университета гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь (222515, д. Светлая Роща, д. 1, Борисовский р-н, Республика Беларусь). E-mail: olgedra@tut.by

Саевич Константин Федорович – доктор биологических наук, профессор, профессор кафедры физикохимии материалов и производственных технологий. Белорусский государственный экономический университет (220070, г. Минск, Партизанский пр-т, 26, Республика Беларусь). E-mail: saevich@tut.by

Альжанов Бауржан Алпысович – адъюнкт. Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь (220118, г. Минск, ул. Машиностроителей, 25, Республика Беларусь). E-mail: alzhanov73@mail.ru

Information about the authors

Gorovykh Olga Gennadievna – PhD (Engineering), Associate Professor, Professor, the Department of Special Training. Branch "The Institute for Retraining and Professional Development" of the University of Civil Protection of the Ministry for Emergency Situations of the Republic of Belarus (1, village Svetlaya Roshcha, Borisov area, 222515, Republic of Belarus). E-mail: olgedra@tut.by

Saevich Konstantin Fedorovich – DSc (Biology), Professor, Professor, the Department of Physical Chemistry of Materials and Production Technologies. Belarusian State Economic University (26, Partizanskiy Ave., 220070, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: saevich@tut.by

Alzhanov Baurzhan Alpysovich – adjunct. University of Civil Protection of the Ministry for Emergency Situations of the Republic of Belarus, (25, Mashinostroiteley str., 220118, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alzhanov73@mail.ru

Поступила 04.01.2019

УДК 577.151+577.152.18

Д. А. Бутарева, Ю. С. Дивина, А. В. Игнатенко
Белорусский государственный технологический университет

ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО ПРОТОПЛАСТАМИ И КЛЕТКАМИ БАКТЕРИЙ

В работе изучена редуктазная активность Gr⁺ бактерий *B. subtilis.*, *Clostridium spp.* и их протопластов оптико-редуктазным методом. В качестве редокс красителя использован метиленовый синий (МС). Протопласты бактерий получали с помощью лизоцима в гипертонической среде.

Изучение кинетики обесцвечивания МС клетками бактерий показало, что она носит двухстадийный характер и включает стадии быстрого и медленного восстановления красителя. Обсуждены возможные механизмы данных процессов, связанные с объемным и поверхностным восстановлением МС снаружи и внутри клеток.

При анализе редуктазной активности протопластов бактерий установлено, что восстановление МС в отличие от клеток включало начальную стадию задержки обесцвечивания красителя. Наблюдаемые изменения объяснены взаимодействием окисленной формы МС(+) с (–) заряженными группами липотейхоевых кислот.

Сделан вывод о возможности применения оптико-редуктазного метода с МС для определения жизнеспособности, биологической активности протопластов и клеток бактерий, определения величины (–) заряда на поверхности протопластов. Отмечено также, что наличие латентной фазы обесцвечивания МС протопластами в отличие от клеток бактерий затрудняет использование данного красителя для быстрого обнаружения токсичных веществ оптико-редуктазным методом.

Ключевые слова: Gr⁺ бактерии, протопласты, редуктазная активность, оптико-редуктазный метод, метиленовый синий краситель, кинетика восстановления.

D. A. Butareva, Yu. S. Divina, A. V. Ignatenko
Belarusian State Technological University

REDUCTION OF METHYLENE BLUE BY PROTOPLASTS AND BACTERIAL CELLS

It was studied a reductase activity of Gr⁺ bacteria *B. subtilis.*, *Clostridium spp.* by optical reductase method with methylene blue (MB). Protoplasts were received with the aid of lyzosome enzyme in hypertonic media.

It was shown that kinetics of MB discolouring included stages of its fast and slow reduction. It was discussed possible mechanisms of such processes, connected with reduction of dye in volume outside and inside of cells and at membrane surface.

Under study of reductase activity of bacterial protoplasts it was founded that reduction of MB in the difference with cells included a lag stage of MB discolouring. Attached changes were explained by interaction of charged oxidized form MB⁺ with (–) charged groups of lipoteichoic acids.

It was concluded about the opportunity of application of optical reductase method for the determination of lifeability, biological activity of protoplasts and bacterial cells, detection of (–) charge and its value at protoplast's surface. It was also pointed that presence of lag phase of MB discolouring makes it difficult to use protoplasts for fast determination of dangerous substances by optical reductase method in comparison with cells.

Key words: Gr⁺ bacteria, protoplasts, reductase activity, optical reductase method, methylene blue dye, kinetics of reduction.

Введение. Биоаналитический контроль загрязнения окружающей среды является простым и эффективным способом оценки ее безопасности для живых организмов.

Бактерии служат удобными тест-объектами, позволяющими быстро анализировать токсичность сред ввиду высокой скорости их размножения и смены поколений. Вместе с тем бактерии способны защищаться от действия токсичных веществ. Одним из способов защиты слу-

жат защитные оболочки – капсула, клеточная стенка, не пропускающие высокомолекулярные опасные вещества к поверхности клеток.

Удаление клеточной стенки у Gr⁺ бактерий приводит к формированию протопластов и повышает их чувствительность к токсичным веществам [1].

Энергетический метаболизм бактерий наиболее подвержен действию ксенобиотиков, поскольку расположен на мембране клеток.

Среди доступных и эффективных способов характеристики биоэнергетических свойств клеток можно выделить редуктазный метод, основанный на анализе окислительно-восстановительных процессов с помощью редокс-красителей. Одним из них является метиленовый синий (МС), спектральные и электрохимические свойства которого хорошо изучены. Переход окрашенной формы МС в бесцветную восстановленную форму легко обнаруживается визуально (редуктазная проба) или оптико-редуктазным методом по уменьшению оптической плотности раствора МС при 660 нм [2, 3].

Поскольку оптико-редуктазный метод еще не использовался широко для анализа активности протопластов, представляло интерес сравнить восстановление редокс красителя МС протопластами и клетками Гр+ бактерий.

Основная часть. Целью данной работы был сравнительный анализ кинетики восстановления МС клетками и протопластами бактерий.

В работе использовали клетки Гр+ бактерий из коллекции кафедры биотехнологии БГТУ. Чистые культуры бактерий *B. subtilis* 162, *Clostridium spp.* выращивали в 2%-м питательном агаре (ПА) при 30°C в аэробных и анаэробных условиях в течение суток. Клетки переносили в свежий питательный бульон на 2 ч, а затем осаждали, отмывали центрифугированием при 6000 об/мин, 10 мин и оставляли в гипертонической среде (ГС).

Содержание микроорганизмов в среде определяли методом светорассеивания при 600 нм, предварительно построив калибровочные зависимости.

Измерение рН и величины потенциалов E_h растворов и суспензий клеток проводили на универсальном иономере ЭВ-74 с помощью электродов ЭСЛ-63-07, ЭВЛ-1М3.1, ЭПВ-1. Величину рН среды поддерживали равной 6,5 с помощью 0,1 н HCl и 0,1 н NaOH.

Протопласты бактерий получали ферментативным методом с использованием лизоцима ($C = 1,0$ мг/мл) в ГС [4]. За процессами протопластирования наблюдали по изменению светорассеивания клеток методом спектротурбидиметрии при 600 нм. Измерение оптической плотности образцов проводили с помощью Спекорд М-40 (Германия). В качестве редокс-красителя использовали метиленовый синий (Реахим, РБ) в концентрации 0,001%.

Для определения доли окисленной формы МС (y) оптико-редуктазным методом кюветы закрывали пробками и регистрировали кинетику изменения оптической плотности красителя при 20°C:

$$y = (D_t / D_0), \quad (1)$$

где D_0 , D_t – оптическая плотность окисленной формы МС в начальный и текущий момент времени в максимуме полосы поглощения красителя при 660 нм.

Редуктазную активность протопластов и клеток определяли по изменению величины скорости обесцвечивания красителя:

$$V = dy / dt. \quad (2)$$

Полученные результаты обрабатывали статистически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

На рис. 1 приведена кинетика обесцвечивания МС изученными Гр+ бактериями.

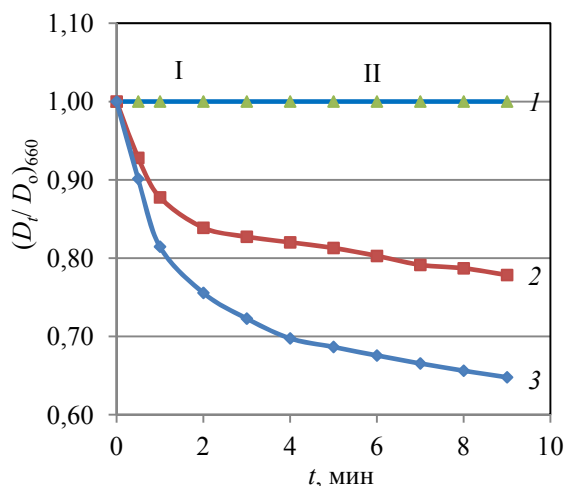


Рис. 1. Кинетика обесцвечивания МС клетками Гр+ бактерий:

1 – МС; 2 – *B. subtilis*; 3 – *Clostridium spp.*

В отсутствие клеток внесение МС в среду не приводило к изменению показателя $(D_t / D_0)_{660}$ (рис. 1, 1).

В соответствии с уравнением Нернста при $E_h = 0,200$ В около 95% красителя МС находится в окисленной, заряженной форме МС⁺.

Как известно, МС⁺ не проникает в живые клетки, но окрашивает неживые микроорганизмы, что используется для оценки жизнеспособности клеток витальными красителями [5].

В присутствии микроорганизмов, обладающих редуктазной активностью, МС⁺ может восстанавливаться в бесцветную лейкоформу:



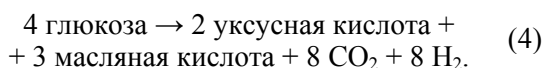
При условии постоянства концентрации бактерий, наблюдаемое обесцвечивание МС характеризует редуктазную активность клеток.

На кинетической зависимости восстановления МС⁺ клетками Гр+ бактерий (рис. 1, 2, 3) можно выделить две стадии: I – быструю, II – медленную.

Быстрое обесцвечивание МС⁺ клетками (стадия I, рис. 1) возможно за счет объемных

процессов потребления растворенного O_2 в процессе дыхания клеток или при выделении H_2 и других продуктов анаэробного метаболизма, а также путем восстановления красителя на поверхности мембраны клеток за счет работы ее электрон-транспортной цепи (ЕТЦ) [6].

Клостридии являются строгими анаэробами, поэтому не используют окислительное фосфорилирование для получения энергии. Вместе с тем они могут метаболизировать при пониженном парциальном давлении O_2 , получая энергию, например, путем маслянокислого брожения [7]:



Освобождающийся H_2 может присоединяться к молекулярным продуктам распада, либо выделяться наружу в газообразном состоянии, изменяя Eh среды и быстро обесцвечивая МС+ снаружи клеток.

Известно также, что восстановленная форма МСН не заряжена и способна проникать в клетки путем диффузии [8]. В этой связи медленная стадия II (рис. 1) может отражать суммарные процессы проникновения МСН внутрь клеток и его участия во внутриклеточных окислительно-восстановительных реакциях.

В случае клеток *B. subtilis*, относящихся к факультативным анаэробам и имеющим ЕТЦ, медленное восстановление МС+ может быть связано со снижением активности ЕТЦ в результате удаления растворенного O_2 и переключения с аэробного на анаэробное дыхание.

На следующем этапе работы были получены протопласты Гр+ бактерий и изучена их редуцтазная активность.

На рис. 2 приведены результаты анализа светорассеивания при протопластировании *Clostridium spp.* методом спектроурбидиметрии в ГС.

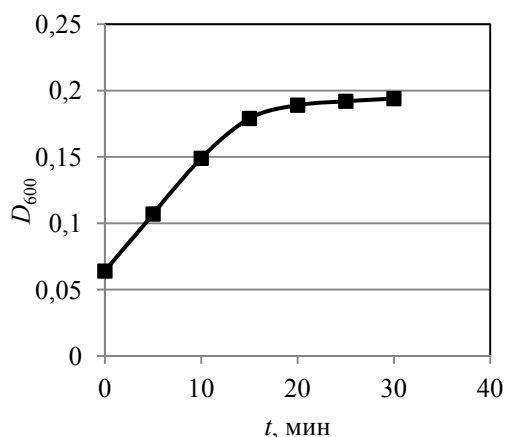


Рис. 2. Кинетика изменения оптической плотности при протопластировании Гр+ бактерий *Clostridium spp.* в ГС

Как видно из рис. 2, при протопластировании бактерий их светорассеивание возрастает в результате увеличения размеров протопластов под действием сил внутриосмотического давления, сдерживаемого клеточной стенкой.

Выход протопластов, определенный методом высева клеток на питательный агар, составил 95%.

Полученные протопласты были использованы для анализа их редуцтазной активности опτικο-редуцтазным методом.

На кинетической зависимости восстановления МС+ протопластами клостридий можно также выделить две стадии (рис. 3): I – медленного и II – быстрого обесцвечивания красителя.

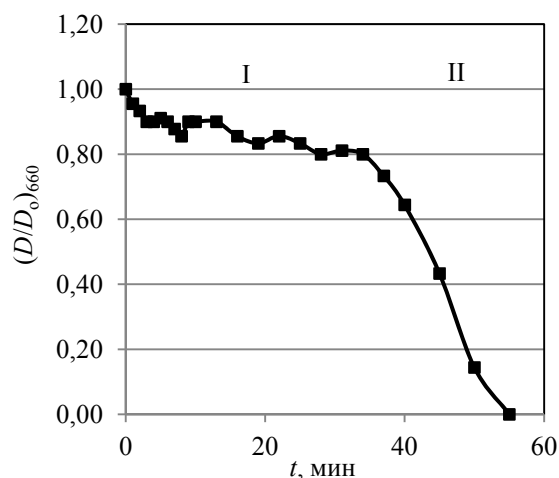


Рис. 3. Кинетика обесцвечивания МС+ протопластами *Clostridium spp.* в ГС

Наблюдаемые изменения кинетики восстановления МС+ протопластами могут быть связаны с особенностями химического строения и состава клеточных стенок Гр+ бактерий (рис. 4).

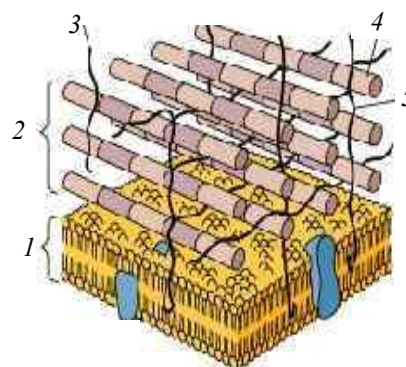


Рис. 4. Строение клеточной стенки Гр+ бактерий:
1 – бактоплазматическая мембрана;
2 – клеточная стенка; 3 – тейхоевые кислоты;
4 – муреин; 5 – липотейхоевые кислоты

Из литературы известно, что поверхность протопластов Гр+ бактерий заряжена отрица-

тельно [4]. Это связано с тейхоевыми и липо-тейхоевыми кислотами, которые являются полианионами, несущими фосфатные группы.

Присутствие фазы задержки обесцвечивания МС⁺ бактериальными протопластами (рис. 3, стадия I) может быть связано с электростатическим взаимодействием (–) заряженных групп на их поверхности с МС⁺.

Для клеток бактерий данная стадия не наблюдается (рис. 1), что указывает на то, что в их клеточных стенках заряженные группы нейтрализованы. Это позволяет использовать данное свойство для определения величины (–) заряда протопластов оптико-редуктазным методом.

Наблюдаемое медленное восстановление МС⁺ на стадии I (рис. 3) может быть связано с уменьшением концентрации свободного красителя, способного восстанавливаться.

Стадия быстрого обесцвечивания МС⁺ протопластами (рис. 3, стадия II) может быть обусловлена высвобождением красителя из связанного состояния под действием выбрасываемых из клеток продуктов метаболизма, либо удалением растворенного O₂ и увеличением выброса H₂.

В таблице приведены константы скорости восстановления МС⁺ для изученных протопластов и клеток Гр⁺ бактерий.

Показатели скорости обесцвечивания МС⁺ протопластами и клетками Гр⁺ бактерий

Гр ⁺ бактерии	Стадии	Скорость восстановления МС ⁺ , мин ⁻¹	
		клетки	протопласты
<i>B. subtilis</i> 162	I	0,08	0,003
	II	0,01	0,05
<i>Clostridium spp.</i>	I	0,12	0,005
	II	0,03	0,06

Как следует из таблицы, клетки обладали в 20–30 раз более высокой начальной скоростью восстановления МС, чем протопласты, но в 2–

3 раза меньшей редуктазной активностью на стадии II. Это связано как с электростатическим взаимодействием МС⁺ и (–) заряженных групп поверхности протопластов, так и увеличением их метаболической активности в результате перехода протопластов в стрессовое состояние после удаления клеточной стенки.

Заключение. Сравнительный анализ редуктазной активности Гр⁺ бактерий и их протопластов оптико-редуктазным методом показал сложный характер восстановления редокс-красителя МС⁺, связанный как с его способностью проникать внутрь клеток, так и участвовать в процессах объемного и поверхностного восстановления. Это дает полезную информацию для изучения механизмов работы биоэнергетической системы протопластов и клеток Гр⁺ бактерий.

Изучение кинетики обесцвечивания МС⁺ позволило установить присутствие быстрой и медленной стадий его восстановления. Наличие быстрой стадии обесцвечивания красителя клетками и протопластами указывает на участие ЕТЦ плазматической мембраны бактерий, а также продуктов их метаболизма.

Оптико-редуктазный метод с МС позволяет характеризовать скорость роста и гибели микроорганизмов, оценивать жизнеспособность протопластов и клеток бактерий, изучать механизмы процессов дыхания, брожения, определять величину (–) заряда протопластов.

Вместе с тем, наличие медленной начальной стадии на кинетической кривой обесцвечивания красителя МС⁺ протопластами бактерий удлинняет процесс наблюдения за их редуктазной активностью по сравнению с клетками и затрудняет их использование для экспресс-контроля присутствия токсичных веществ.

Это вызывает необходимость подбора других редокс-красителей, позволяющих быстро определять редуктазную активность протопластов бактерий оптико-редуктазным методом.

Литература

- Игнатенко А. В. Биокалориметрический анализ безопасности водных сред с помощью протопластов бактерий // Биотехнология: взгляд в будущее: материалы III международной научно-практической конференции, г. Ставрополь, 28 апр. 2017. Ставрополь, 2017. С. 267–271.
- Игнатенко А. В. Биотестирование токсичности водных сред методом редуктазной пробы // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2018. № 2. С. 155–160.
- Nandy S. K., Venkatesh K. V. Application of methylene blue dye reduction test (MBRT) to determine growth and death rates of microorganisms // African j. of Microbiol. Research. 2010. Vol. 4, no 1. pp. 61–70.
- Яковенко К. Н., Троицкий Н. А. Протопласты микроорганизмов. Минск: Наука и техника, 1985. 160 с.
- Луста К. А., Фихте Б. А. Методы определения общей жизнеспособности микроорганизмов. Пушкино: ОНТИ НЦБИ. 1990. 186 с.
- Richardson D. J. Bacterial respiration: A flexible process for a changing environment // Microbiology. 2000. Vol. 146. P. 551–571.

7. Жизнь растений. В 6 т. Т. 1. Введение. Бактерии и актиномицеты / под ред. Н. А. Красильникова, А. А. Уранова. М.: Просвещение. 1974. 487 с.

8. May J. M, Qu Z., Whitesell R. R. Generation stress in cultured endothelial cells by methylene blue: effects of glucose and ascorbic acid // *Biochem. Pharmacol.* 2003. Vol . 66, no. 5. P. 777–784.

References

1. Ignatenko A. V. [Biocalorimetric analyses of water safety with the aid of bacteria protoplasts]. *Materialy III mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii "Biotekhnologiya: vzglyad v budushcheye"* [Materials of the III international scientific and practical conference "Biotechnology: insight in future"]. Stavropol, 2017, pp. 267–271 (In Russian).

2. Ignatenko A. V. Biotesting of water media toxicity by method of reductase probe. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series II, Chemical Technologies, Biotechnology, Geoecology, 2018, no. 2, pp. 155–160 (In Russian).

3. Nandy S. K., Venkatesh K. V. Application of methylene blue dye reduction test (MBRT) to determine growth and death rates of microorganisms. *African j. of Microbiol. Research*, 2010, vol. 4, no. 1, pp. 61–70.

4. Yakovenko K. N., Troitskiy N. A. *Protoplasty mikroorganizmov* [Protoplasts of microorganisms]. Minsk, Nauka i Tekhnika Publ., 1985. 160 p.

5. Lusta K. A., Fichte B. A. *Metody opredeleniya obshchey zhiznesposobnosti mikroorganizmov* [Methods of determination a total lifeability of microorganisms]. Pushino, ONTI NCLI Publ., 1990. 186 p.

6. Richardson D. J. Bacterial respiration: A flexible process for a changing environment. *Microbiology*, 2000, vol. 146, pp. 551–571.

7. *Zhizn' rasteniy. V 6 t. T. 1. Vvedeniye. Bakterii i aktinomitsety* [Life of Plants. In 6th volumes. Vol. 1. Introduction. Bacteria and Actinomycetese]. Ed. by N. A. Krasilnikov, A. A. Uranov. Moscow, Prosveshenie Publ., 1974. 487 p.

8. May J. M, Qu Z., Whitesell R. R. Generation stress in cultured endothelial cells by methylene blue: effects of glucose and ascorbic acid. *Biochem. Pharmacol.* 2003, vol. 66, no. 5, pp. 777–784.

Информация об авторах

Бутарева Дарья Александровна – магистрант кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Дивина Юлия Сергеевна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Игнатенко Аркадий Васильевич – кандидат биологических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ignatenko_av@tut.by

Information about the authors

Butareva Dar'ya Aleksandrovna – undergraduate student, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Divina Yulia Sergeevna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Ignatenko Arkadiy Vasil'yevich – PhD (Biology), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ignatenko_av@tut.by

Поступила 05.04.2019

УДК 676.16:677.494.745.32

П. А. Чубіс, В. В. Коваль, І. У. Нікалайчык
 Беларускі дзяржаўны тэхналагічны ўніверсітэт

**ДАСЛЕДАВАННЕ МЕХАНІЗМУ ўЗАЕМАДЗЕЯННЯ ЧАСЦІНАК
 ГІДРАЛІЗАВАНАГА ў ПРАЦЭСЕ СУЛЬФАТНАЙ ВАРКІ
 ПОЛІАКРЫЛАНІТРЫЛУ З ЦЭЛЮЛОЗНЫМІ ВАЛОКНАМІ**

Сульфатная цэлюлоза з іглічных парод драўніны, або крафт-цэлюлоза, – гэта валакністы паўфабрыкат, які выкарыстоўваецца ў саставе розных відаў паперы і кардону як у нябеленым выглядзе, так і пасля адбелкі. Нябеленая крафт-цэлюлоза мае высокія фізіка-механічныя паказчыкі трываласці. Гэта дазваляе выкарыстоўваць яе ў кампазіцыі ўпаковачных відаў паперы і кардону, якія павінны валодаць спецыфічнымі ўласцівасцямі, напрыклад высокім індэксам паглынання энергіі пры разрыве ТЕА (ад англ. Tensile Energy Absorbtion), дастатковым расцяжэннем і сцісканнем. Аднак у сучаснай практыцы ўпаковачныя віды паперы і кардону звычайна вырабляюць з валакністай кампазіцыі, у якую ўваходзяць крафт-цэлюлоза і другасны валакністы паўфабрыкат (макулатура). Гэта дазваляе панізіць сабекошт гатовай папяровай і кардоннай ўпакоўкі. Раней намі былі ўстаноўлены залежнасці ўплыву поліакрыланітрылу, які дадавалі ў выглядзе валакнаў на стадыі сульфатнай варкі, на ўласцівасці атрыманай крафт-цэлюлозы. Таксама была знойдзена аптымальная камбінацыя па валакнах паперы для мяшкоў, якая змяшчала ўзмоцненую гідралізаваным поліакрыланітрылам крафт-цэлюлозу і другасны валакністы паўфабрыкат (макулатуру). Для выяўлення прычын павышэння фізіка-механічных уласцівасцей крафт-цэлюлозы і пашырэння магчымасці прымянення гэтага віду валакністага паўфабрыкату ў кампазіцыі ўпаковачных відаў паперы і кардону намі былі праведзены фізіка-хімічныя выпрабаванні атрыманых узораў цэлюлозы (інфрачырвоная (ІЧ) спектраскапія Фур'е). Гэта дазволіла зрабіць выснову пра найбольш верагодны механізм узаемадзеяння часцінак поліакрыланітрылу, падвергнутага гідролізу, з цэлюлознымі валакнамі.

Ключавыя словы: крафт-цэлюлоза, другасныя валакны, сульфатная варка, шчолачны гідроліз, поліакрыланітрыл, поліакрылавая кіслата, дысперснасць часцінак, механізм узаемадзеяння.

P. A. Chubis, V. V. Koval', I. V. Nikolaychik
 Belarusian State Technological University

**RESEARCH OF THE INTERACTION MECHANISM BETWEEN PARTICLES
 OF HYDROLYZED DURING KRAFT PROCESS POLYACRYLONITRILE
 WITH CELLULOSE FIBERS**

Sulfate softwood pulp or kraft pulp is a fibrous semi-finished product that is used in the composition of various types of paper and cardboard both in unbleached form and after bleaching. Unbleached Kraft pulp has high mechanical properties such as strength and stiffness. This allows to apply it in the composition of packaging types of paper and paperboard, which must have specific properties, for example, a high energy absorption index at break TEA (from the English tensile energy absorbtion), sufficient rigidity and compressibility. However, in the world practice, packaging types of paper and cardboard are often made from a composition that includes kraft pulp and secondary fibrous semi-finished products (waste paper). This saves on the cost of finished paper and cardboard packaging materials. Previously, we determined the dependences of the effect of polyacrylonitrile added in the form of fibers at the stage of kraft process on the properties of the obtained kraft pulp, and also established the optimal composition of sack paper fiber containing reinforced kraft pulp and secondary fibers. To identify the reasons for increasing the mechanical properties of kraft pulp and expanding the possibility of using this type of fibrous semi-finished product in the composition of packaging types of paper and paperboard we carried out physicochemical tests of the obtained cellulose samples (Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) spectroscopy). This led to the conclusion about the most likely mechanism of interaction between particles of hydrolyzed polyacrylonitrile and cellulose fibers.

Key words: kraft pulp, secondary fibers, kraft process, alkaline hydrolysis, polyacrylonitrile, polyacrylic acid, particle dispersity, mechanism.

Уводзіны. Даследаванні па прымяненні розных відаў хімічных дабавак у саставе паперы і кардону праводзяцца ў розных

накірунках і з рознымі мэтамі. Напрыклад, для павышэння трываласці і гідрафобнасці паказчыка ўтрымання напаяняльніка ў структуры

паперы, а таксама замены валакністых паўфабрыкатаў, якія дорага каштуюць (тэхнічнай цэлюлозы), на больш танныя (другасныя валакністыя паўфабрыкаты) [1–3]. Адным з такіх накірункаў з’яўляецца прымяненне растваральных у вадзе палімераў у саставе паперы і кардону для павышэння трываласці такіх ліставых матэрыялаў і эканоміі энергіі, якая затрачваецца на роспуск і размол зыходных тэхнічнай цэлюлозы ці другасных валакністых паўфабрыкатаў (макулатуры) [4]. Некаторыя даследчыкі прыйшлі да высновы, што ўвядзенне ў кампазіцыю паперы і кардону такіх палімераў (на аснове гідралізаванага поліакрыланітрылу (ПАН)) дазваляе павысіць іх трываласць на 15–20%. Гэта дае магчымасць дадаваць у састаў паперы і кардону большую частку другасных валокнаў (макулатуры) замест першаснай тэхнічнай цэлюлозы, што, як вядома, знізіць сабекошт гатовай прадукцыі.

Таксама вядома, што ў працэсе гідролізу поліакрыланітрылу ўтвараецца поліакрылавае кіслата, якая вядома ў якасці флакуланту і стабілізатару калоідных сістэм у тэхналогіях нафтаперапрацоўкі, у вытворчасці лакаў і фарбаў, а таксама ў якасці звязваючага палімернага рэчыва ў шматлікіх іншых вытворчасцях [5]. Поліакрылавае кіслата валодае, акрамя таго, антыстатычнымі ўласцівасцямі [6].

Мэтай дадзенага даследавання было вывучэнне механізму ўзаемадзеяння гідралізаванага ў працэсе сульфатнай варкі поліакрыланітрылу з цэлюлознымі валокнамі для выяўлення верагодных прычын павышэння фізіка-механічных уласцівасцей крафт-цэлюлозы.

Асноўная частка. На пачатку даследавання з дапамогай аптычнага мікраскопа з фотапрыстасаваннем і праграмнага забеспячэння Optika Vision Pro 4.1 было ўстаноўлена, што апрацаваныя белым шчолакам пры 170°C валокны з поліакрыланітрылу праз 60 хвілін часткова разбураюцца і набываюць жоўта-аранжавы колер, а праз 120 хвілін – цалкам ператвараюцца ў часцінкі сферычнай формы. Гэтыя часцінкі здольныя каагулявацца з утварэннем буйнадысперсных агрэгатаў з папярочным дыяметрам

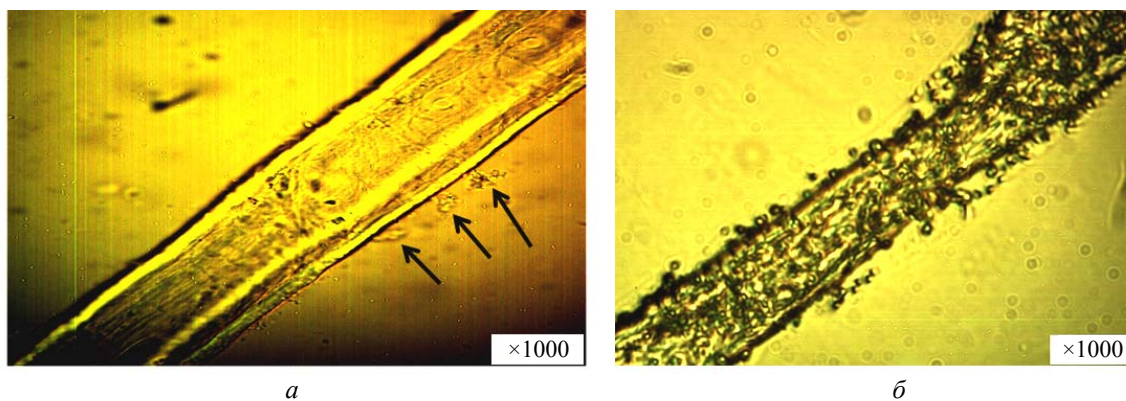
каля 150 мкм [7]. Такая тэмпература (170°C) была абрана таму, што пры ёй працякаюць асноўныя рэакцыі дэлігіфікацыі драўніны ў працэсе сульфатнай варкі. Пры гэтым высветлілася, што атрыманыя часцінкі гідралізаванага поліакрыланітрылу набылі жоўта-аранжавы колер. Раней даследчыкі лічылі [8], што за жоўты колер адказваюць карбаксільныя групы, звязаныя з палімерным ланцугом цэлюлозы або поліакрылавай кіслаты. Аднак не так даўно стала вядома, што за жоўты колер крафт-цэлюлозы і гідралізаванага поліакрыланітрылу адказныя карбанільныя групы, бо менавіта яны і з’яўляюцца галоўнымі храмафорамамі [9].

На наступным этапе даследаванняў у лабараторных ўмовах былі праведзены паскораныя сульфатныя варкі іглічнай драўніны (у выглядзе тэхналагічнай драўніны хвоі) для атрымання ўзораў крафт-цэлюлозы. Разам з тым мянялася колькасць дадаванага ў лабараторны аўтаклаў поліакрыланітрылу ад 0,05 да 0,30% ад вагі абсалютна сухой драўніны (а. с. др.). Пры гэтым былі атрыманы наступныя вынікі, прыведзеныя ў табліцы, у якіх назіраецца павышэнне фізіка-механічных уласцівасцей ўзораў цэлюлозы ў параўнанні з паказчыкамі дзяржаўнага стандарту (ДАСТ 11208. Цэлюлоза драўняная (іглічныя) сульфатная нябеленая).

Пасля прамывання крафт-цэлюлозы ад чорнага шчолаку на мікрафотаздымках выяўлены асобныя дробнадысперсныя часцінкі гідралізаванага поліакрыланітрылу дыяметрам ад 0,5 да 2,0 мкм, якія практычна не затрымліваюцца на цэлюлозных валокнах (мал. 1, а). Аднак пасля стадыі размолу выяўлена, што вышэйзгаданыя часцінкі, якія маюць сферычную форму, затрымліваюцца на пакрытай фібрамі паверхні цэлюлозных валокнаў і спрыяюць утварэнню дадатковых сувязяў паміж імі дзякуючы міжмалекулярным вадародным сувязям і сілам кагезіі (мал. 1, б). Гэта пацвярджаецца літаратурнымі данымі [10], якія сведчаць пра тое, што ва ўмовах сушкі папяровага ліста пры тэмпературы каля 120°C адбываецца размякчэнне поліакрылавай кіслаты (тэмпература шклавання складае 106°C) і часцінкі могуць зліпацца.

Параўнальная характарыстыка якасці валакністых паўфабрыкатаў

Паказчык якасці валакністага паўфабрыкату	Цэлюлоза сульфатная нябеленая з хвоі				
	Узор параўнання (без ПАН)	Узор з расходам ПАН, % а. с. др.		ДАСТ 11208	
		0,15	0,20	марка НС-1	марка НС-2
Ступень дэлігіфікацыі, мл КМnO ₄ /г	18,8	21,2	26,9	24,0–32,0	26,0–36,0
Разрыўная даўжыня, м	8480	9110	9990	9100	8700
Абсалютнае супраціўленне раздзіранню, мН, не менш за	1700	1270	1380	830	810



Мал. 1. Мікрафотаздымкі валокнаў крафт-цэлюлозы і падвергнутага гідролізу поліакрыланітрылу пасля роспуску (а) і пасля размолу (б)

Некаторыя даследаванні [11, 12] паказваюць, што ў працэсе асноўнага гідролізу поліакрыланітрылу не адбываецца ўтварэння амідзінных груп ($-\text{CH}=\text{NH}$) у структуры яго палімернага ланцуга па прычыне экранавання нітрыльных груп, якія знаходзяцца паміж дзвюма карбаксільнымі групамі, або карбаксільнай і акрыламіднай групамі. Некаторыя ж даследчыкі, наадварот, мяркуюць пра наяўнасць амідзінных злучэнняў у залежнасці ад умоў працякання рэакцыі асноўнага гідролізу [13]. З дапамогай метаду Фур'е-спектраскапіі ў інфрачырвовай вобласці (FT-IR) былі вызначаны асноўныя функцыянальныя групы, якія ўтварыліся ва ўмовах паскоранай сульфатнай варкі, і зроблена выснова пра верагодны механізм ўзаемадзеяння валокнаў крафт-цэлюлозы з часцінкамі падвергнутага гідролізу поліакрыланітрылу, што і прывяло да істотнага павышэння фізіка-механічных уласцівасцей крафт-цэлюлозы.

Наступныя функцыянальныя групы былі выяўлены з дапамогай ІЧ-Фур'е – спектрометра NEXUS E.S.P. (Thermo Scientific, USA) у дыяпазоне $4000\text{--}250\text{ см}^{-1}$:

3410 см^{-1} : $-\text{O}-\text{H}$ -групы паверхні валокнаў (чым больш шырокая паласа паглынання, тым больш вадародных сувязяў ўтворана) і $-\text{N}-\text{H}$ -групы;

• 2901 см^{-1} : $-\text{C}-\text{H}$ -групы (расцягвальныя ваганні);

• 1638 см^{-1} : $-\text{C}=\text{N}$ -групы (іміна-групы, клас амідзіны, што стасуецца з дадзенымі [13]), $-\text{C}-\text{C}$ -групы і адсарбаваная вада;

• 1638 см^{-1} : $-\text{O}-\text{H}$ -групы цэлюлозы, якія ўдзельнічаюць ва ўтварэнні вадародных сувязяў;

• 1431 см^{-1} : $-\text{O}-\text{H}$ -групы алканаў і алкінаў (свабодныя);

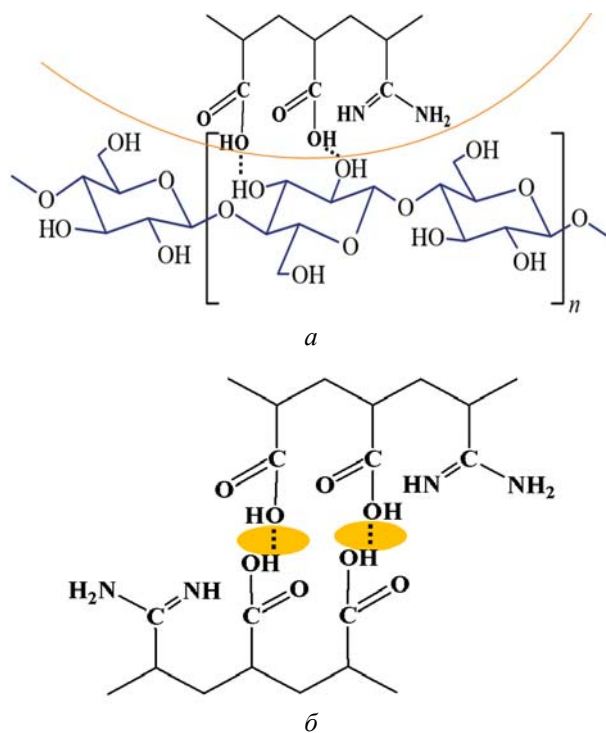
• 1373 см^{-1} : $-\text{C}-\text{N}$ -групы араматычных амінаў;

• 1320 см^{-1} : $-\text{O}-\text{H}$ -групы алкінаў (свабодныя);

• 1164 см^{-1} : $-\text{C}-\text{O}$ -групы троесных спіртоў і $-\text{C}-\text{N}$ -групы аліфатычных амінаў;

• 896 см^{-1} : $-\text{C}-\text{H}$ -групы (скручвальныя ваганні, якія адносяцца да наनावалокнаў і мікрафібрылаў цэлюлозы мадыфікацыі I) [14].

Такім чынам, пры павелічэнні колькасці ўнесенага ў састаў тэхнічнай цэлюлозы гідралізаванага поліакрыланітрылу ад 0,05 да 0,30% ад а. с. др. назіраецца ўтварэнне карбанільных і амідзінных груп, а таксама павялічваецца колькасць вадародных сувязяў паміж валокнамі цэлюлозы, што і ўплывае на павышэнне трываласці тэхнічнай крафт-цэлюлозы. Механізмы ўзаемадзеяння паміж часцінкамі гідралізаванага поліакрыланітрылу і цэлюлознымі валокнамі, а таксама непасрэдна паміж самімі часцінкамі могуць быць прадстаўлены наступным чынам (мал. 2).



Мал. 2. Механізмы ўзаемадзеяння часцінак гідралізаванага поліакрыланітрылу з цэлюлознымі валокнамі (а) і паміж сабой (б)

Наступныя даследаванні былі накіраваныя на выраб узорў паперы для вызначэння іх фізіка-механічных уласцівасцей. Пры гэтым у склад паперы для мяшкоў дадавалі другасныя валокны з мэтай ацэнкі магчымасці замены першаснай тэхнічнай цэлюлозы, якая дорага каштуе, і зніжэння сабекошту прадукцыі. Для гэтага былі вытрыманы наступныя ўмовы вырабу ўзорў паперы (ДАСТ 2228. Папера для мяшкоў. Тэхнічныя ўмовы), а таксама метады аналізу: ступень памолу валакністай масы – 60°ШР; маса 1 м² узору паперы – 78 ± 2 г; фізіка-механічныя ўласцівасці – разрыўная машына SE 062/064 “Lorentzen & Wettre” (ДАСТ ІСО 1924-1); супраціўленне раздзіранню – прыбор Эльмендорфа (ДАСТ 13525.3); паказчык беласці – фатометр беласці Колір (ДАСТ 30437); супраціўленне злому – апарат І-1-2 (выгібальны фальцар Шопера) (ДАСТ ІСО 5626).

Вынікі даследаванняў трываласці ўзорў паперы паказалі наступнае [15]:

1) з павелічэннем расходу гідралізаванага ПАН ад 0,05 да 0,30% ад а. с. др. трываласць паперы для мяшкоў павялічваецца на 20–25%, а паказчык беласці зніжаецца на 9,7%, што адпавядае літаратурным крыніцам і нашым высновам пра механізмы міжвалаконнага ўзаемадзеяння (мал. 2);

2) аптымальная кампазіцыя паперы для мяшкоў складаецца з 43% крафт-цэлюлозы падвышанай трываласці, якая змяшчае 0,15% ад а. с. др. часцінак гідралізаванага ПАН і 57% макулатуры маркі МС-6Б.

Вынікі даследаванняў:

– з павелічэннем колькасці падвергнутага гідролізу ПАН у саставе тэхнічнай цэлюлозы яе трываласць павышаецца на 20–25%, што дазваляе павялічыць долю другасных валакністых паўфабрыкатаў (макулатуры) у кампазіцыі паперы для мяшкоў і іншых упаковачных відаў і знізіць сабекошт прадукцыі;

– як вядома, трываласць паперы і кардону залежыць, галоўным чынам, ад колькасці міжвалаконных вадародных сувязяў, тады лагічна выказаць здагадку, што ПАН, які падверглі гідролізу, менавіта сам і ўдзельнічае ва ўтварэнні дадатковых міжвалаконных вадародных сувязяў, аб чым сведчаць і вынікі ІЧ Фуруе-спектра-скапіі ўзорў паперы;

– менавіта карбанільныя, а не карбаксільныя функцыянальныя групы ў складзе палімера адказваюць за з’яўленне жоўтага колеру і паніжэнне абсалютнага значэння паказчыка беласці ўзорў крафт-цэлюлозы.

Літаратура

1. Zhongming Liu, Dingding Xu, Lei Xu, Fangong Kong, Shoujuan Wang, Guihua Yang. Preparation and characterization of softwood kraft lignin copolymers as a paper strength additive // *Polymers*. 2018. 10(7):743. P. 3–15.
2. Hui Li, Shiyu Fu, Lincai Peng, Huaiyu Zhan. Surface modification of cellulose fibers with layer-by-layer self-assembly of lignosulfonate and polyelectrolyte: effects on fibers wetting properties and paper strength // *Cellulose*. 2012. No. 19. P. 533–546.
3. Teija Laukala, Dennis Kronlund, Isto Heiskanen, Kaj Backfolk. The effect of polyacrylic acid and reaction conditions on nanocluster formation of precipitated calcium carbonate on microcellulose // *Cellulose*. 2017. Vol. 24, issue 7. P. 2813–2826.
4. Влияние процесса размолва бумажной массы на свойства клееных видов бумаги и картона / А. А. Драпеза [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в*. 2009. Вып. XVII. С. 259–262.
5. Norhene Mahfoudhi, Sami Boufi. Poly (acrylic acid-co-acrylamide)/cellulose nanofibrils nanocomposite hydrogels: effects of CNFs content on the hydrogel properties // *Cellulose*. 2016. Vol. 23, issue 6. P. 3691–3701.
6. Ed. by James E. Mark. *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press, Inc. 1999. 1012 p.
7. Chubis P. A., Shishakov E. P., Koval’ V. V., Krivov G. V. Softwood kraft pulping with polyacrylonitrile fibers // *Proceedings of BSTU*. 2014. No. 4. Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology. P. 102–107.
8. Синтез полимеров на основе акрилонитрила. Технология получения ПАН и углеродных волокон: учеб. пособие для студентов / А. К. Беркович [и др.]; под. ред. В. В. Авдеева [и др.]. М.: Московский гос. ун-т им. М. В. Ломоносова, 2010. 63 с.
9. Kyujin Ahn, Sara Zaccaron, Nele S. Zwirchmayr, Hubert Hettegger, Andreas Hofinger, Markus Bacher, Ute Henniges, Takashi Hosoya, Antje Potthast, Thomas Rosenau. Yellowing and brightness reversion of celluloses: CO or COOH, who is the culprit? // *Cellulose*. 2019. Vol. 26, issue 1. P. 429–444.
10. Андросов В. Ф., Старикович Е. Е., Сарибеков Г. С. Отделка изделий из полиамидных и полиакрилонитрильных волокон. М.: Легкая индустрия, 1978. 279 с.
11. Кинетика и механизм щелочного гидролиза полиакрилонитрила / И. Р. Рустамов [и др.] // *Успехи в химии и химической технологи*. 2011. Т. 25, № 3. С. 28–34.

12. Litmanovich D. A., Plate N. A. Alkaline hydrolysis of polyacrylonitrile. On the reaction mechanism // *Macromol. Chem. Phys.* 2000. Vol. 201. P. 2176–2180.

13. Zhang Y., Wu Q., Zhang H., Zhao J. Intelligent hydrophilic nanoparticles fabricated via alkaline hydrolysis of crosslinked polyacrylonitrile nanoparticles // *Journal Nanopart. Res.* 2013. 15:1800. P. 5–10.

14. J. Michael Hollas. *Modern Spectroscopy*. Fourth edition. John Wiley & Sons, Ltd. 2004. 452 p.

15. Chubis P. A., Shishakov E. P., Shpak S. I., Koval' V. V. Investigation of the fiber composition effect upon sack paper properties // *Proceedings of BSTU*. 2015. No. 4. Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology. P. 121–125.

References

1. Zhongming Liu, Dingding Xu, Lei Xu, Fangong Kong, Shoujuan Wang, Guihua Yang. Preparation and characterization of softwood kraft lignin copolymers as a paper strength additive. *Polymers*, 2018, vol. 10 (7):743, pp. 3–15.

2. Hui Li, Shiyu Fu, Lincai Peng, Huaiyu Zhan. Surface modification of cellulose fibers with layer-by-layer self-assembly of lignosulfonate and polyelectrolyte: effects on fibers wetting properties and paper strength. *Cellulose*, 2012, vol. 19 (2), pp. 533–546.

3. Teija Laukala, Dennis Kronlund, Isto Heiskanen, Kaj Backfolk. The effect of polyacrylic acid and reaction conditions on nanocluster formation of precipitated calcium carbonate on microcellulose. *Cellulose*, 2017, vol. 24 (7), pp. 2813–2826.

4. Drapeza A. A., Kostyukevich A. V., Chubis P. A., Chernaya N. V., Bondarenko J. V. The influence of the pulp grinding process on the properties of hydrophobized paper and cardboard. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series IV, Chemistry and Technology of Organic Substances, 2009, issue XVII, pp. 259–262 (In Russian).

5. Norhene Mahfoudhi, Sami Boufi. Poly (acrylic acid-co-acrylamide)/cellulose nanofibrils nanocomposite hydrogels: effects of CNFs content on the hydrogel properties. *Cellulose*, 2016, vol. 23 (6), pp. 3691–3701.

6. Ed. by James E. Mark. *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press, Inc. 1999. 1012 p.

7. Chubis P. A., Shishakov E. P., Koval' V. V., Krivov G. V. Softwood kraft pulping with polyacrylonitrile fibers. *Proceedings of BSTU*. 2014, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 102–107.

8. Berkovich A. K., Sergeev V. G., Medvedev V. A., Malakho A. P. *Sintez polimerov na osnove akrilonitrila. Tekhnologiya polucheniya PAN i uglerodnykh volokon* [Synthesis of polymers based on acrylonitrile. Technology of PAN and carbon fibers]. Moscow, Moskovskiy gos. un-t im. M. V. Lomonosova Publ., 2010. 63 p.

9. Kyujin Ahn, Sara Zaccaron, Nele S. Zwirchmayr, Hubert Hettegger, Andreas Hofinger, Markus Bacher, Ute Henniges, Takashi Hosoya, Antje Potthast, Thomas Rosenau. Yellowing and brightness reversion of celluloses: CO or COOH, who is the culprit? *Cellulose*, 2019, vol. 26 (1), pp. 429–444.

10. Androssov V. F., Starikov E. E., Saribekov G. S. *Otdelka izdeliy iz poliamidnykh i poliakrilonitril'nykh volokon* [Finishing products from polyamide and polyacrylonitrile fibers]. Moscow, Legkaya industriya Publ., 1978. 279 p.

11. Rustamov I. R., Grebeneva T. A., Koledenkov A. A., Dyatlov V. A. Kinetics and mechanism of alkaline hydrolysis of polyacrylonitrile. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Advances in Chemistry and Chemical Technology], 2011, vol. 25, no. 3, pp. 28–34 (In Russian).

12. Litmanovich D. A., Plate N. A. Alkaline hydrolysis of polyacrylonitrile. On the reaction mechanism. *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, vol. 201, pp. 2176–2180.

13. Zhang Y., Wu Q., Zhang H., Zhao J. Intelligent hydrophilic nanoparticles fabricated via alkaline hydrolysis of crosslinked polyacrylonitrile nanoparticles. *Journal Nanopart. Res.*, 2013, vol. 15:1800, pp. 5–10.

14. J. Michael Hollas. *Modern Spectroscopy*. Fourth edition. John Wiley & Sons, Ltd., 2004. 452 p.

15. Chubis P. A., Shishakov E. P., Shpak S. I., Koval' V. V. Investigation of the fiber composition effect upon sack paper properties. *Proceedings of BSTU*. 2015, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 121–125.

Інфармацыя пра аўтараў

Чубіс Павел Анатольевіч – кандыдат тэхнічных навук, старэйшы выкладчык, намеснік дэкана завочнага факультэта. Беларускі дзяржаўны тэхналагічны ўніверсітэт (220006, г. Мінск, вул. Свядлова, 13а, Рэспубліка Беларусь). E-mail: pavelchubis@belstu.by

Коваль Віктар Вігальевіч – магістр тэхнічных навук, асістэнт кафедры арганічнай хіміі. Беларускі дзяржаўны тэхналагічны ўніверсітэт (220006, г. Мінск, вул. Свядлова, 13а, Рэспубліка Беларусь). E-mail: 1992wb@gmail.com

Нікалайчык Ірына Уладзіміраўна – кандыдат тэхнічных навук, асістэнт кафедры хімічнай перапрацоўкі драўніны. Беларускі дзяржаўны тэхналагічны ўніверсітэт (220006, г. Мінск, вул. Свядлова, 13а, Рэспубліка Беларусь). E-mail: Nikolaichik_Irina@belstu.by

Information about the authors

Chubis Pavel Anatolevich – PhD (Engineering), Senior Lecturer, Vice Dean of the Correspondence Faculty. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pavelchubis@belstu.by

Koval' Victor Vital'yevich – Master of Engineering, assistant, the Department of Organic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: 1992wb@gmail.com

Nikolaychik Irina Vladimirovna – PhD (Engineering), assistant, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Nikolaichik_Irina@belstu.by

Пасмуніў 08.04.2019

ГЕОЭКОЛОГИЯ

УДК 628.3 (0.75.8)

В. Л. Еловик

Белорусский государственный технологический университет

МЕТОДИКА РАСЧЕТА И АНАЛИЗА РЕЖИМОВ РАБОТЫ НАСОСНЫХ АГРЕГАТОВ, ОБОРУДОВАННЫХ РЕГУЛИРУЕМЫМ ЭЛЕКТРОПРИВОДОМ

Рассмотрены исторические предпосылки для создания отвечающей современным требованиям методики расчета энергии, затрачиваемой на транспортирование питьевых и сточных вод. Приведены основы методики подбора насосного оборудования исходя из условий эффективной работы, методики прямого расчета энергии, потребляемой насосными агрегатами во всем диапазоне водопотребления. Данные методики ориентированы в первую очередь на применение машинного расчета и анализа и могут быть использованы в основе соответствующего программного продукта. Применение их в процессе технико-экономического обоснования внедрения регулируемого привода на насосной станции позволяет произвести следующее: проанализировать граничные условия работы насосного агрегата; произвести первичный отбор конкурентных вариантов, наиболее соответствующих требованиям анализируемой системы подачи и распределения воды; гарантированно выбрать варианты насосного оборудования, работающие в допустимых режимах во всем диапазоне расчетных подач; с достаточной точностью определить эффективность и целесообразность внедрения регулируемого привода на насосной станции.

Ключевые слова: энергоэффективность, частотно-регулируемый привод, водопроводно-канализационное хозяйство, насосный агрегат.

V. L. Elovik

Belarusian State Technological University

CALCULATION AND ANALYSES METHODOLOGY OF THE WORKING CONDITIONS OF PUMPING UNITS, EQUIPPED WITH ADJUSTABLE DRIVE

The historical background was considered for creation of the up-to-date methodology of energy calculation, which is spent for potable water and wastewater transportation. The selection methodology of pumping units was provided based on the terms of effective work, methodology of forward calculation of the energy, consumed by the pumping units in the whole range of water consumption. In the first place the methodology is designated for usage of machine calculation and analysis and can be used as a base for machine computation and analysis and at the core of a corresponding software product. Usage of the considered methodology in the process of a feasibility study of adjustable drive implementing at the pump station permits the following: to analyze boundary working conditions of the pumping unit; to carry out a primary selection process of competitive variants, which most fully conform with the requirements of the analyzed water supply and distribution system; to select guaranteedly the variants of pumping equipment, working in permissive regimes in the whole range of calculated feeding; to specify with sufficient precision efficiency and feasibility of implementation of the adjustable drive at a pumping station.

Key words: energy efficiency, variable-frequency drive, water and sewage utilities, pumping unit.

Введение. Необходимость внедрения и использования энергосберегающих технологий в производственных процессах диктуется дефицитом и высокими ценами на энергетические и топливные ресурсы. Одним из основных направлений рационального использования энергии в водопроводно-канализационном хозяйстве (ВКХ) населенных пунктов и промышлен-

ных предприятий является применение насосов, оборудованных регулируемым электроприводом (РЭП) для транспортировки питьевых, технических и сточных вод.

Идея использования частотно-регулируемого насоса для оптимизации энергозатрат появилась еще в первой половине прошлого века. Но сложность конструкции такого привода и

низкая стоимость электроэнергии не способствовали широкому применению данной технологии на практике. Развитие полупроводниковой техники в 70-х гг. прошлого столетия и появление принципиально новых устройств – преобразователей частоты тока (ПЧТ), значительно упростивших создание РЭП, не смогли изменить ситуацию. Сохранившиеся невысокие цены на электроэнергию и высокая стоимость ПЧТ вновь ограничили внедрение данных систем.

В современных условиях дефицита и постоянного возрастающей стоимости энергетических ресурсов использование РЭП насосов стало одним из наиболее эффективных способов экономии электроэнергии в системах подачи и распределения воды (СПРВ) и, как следствие, снижения себестоимости транспортируемой воды. Внедрению РЭП способствуют и современные достижения в микроэлектронике, значительно повысившие эффективность и расширившие возможности ПЧТ.

Широкое распространение РЭП получили на протяжении последних 15–20 лет. Накопленный за это время опыт эксплуатации показал, что, к сожалению, не всегда внедрение регулируемого привода дает ожидаемые экономические результаты. В первую очередь, это связано с отсутствием соответствующей теоретической и методической базы. Стандартные методики разработаны для расчета и анализа режимов работы насосного оборудования при постоянной частоте вращения рабочего колеса центробежного насоса, поскольку ничего иного на момент разработки и не предполагалось. В результате расчет режимов работы насоса с переменной частотой сводится либо к достаточно трудоемкой задаче рассмотрения работы насоса при каждой возможной частоте вращения рабочего колеса, либо к введению поправочных коэффициентов, учитывающих возможность изменения частоты вращения. Во вторую очередь, при помощи стандартных методов, чаще всего графических, затруднительно учитывать неравномерность водопотребления и режимы работы системы подачи и распределения воды в целом. Как правило, детально рассматривается либо насосная станция (система подачи воды), либо водоразборная сеть (система распределения воды). При этом режимы работы всей СПРВ в целом не анализируются. В третью очередь, достаточно сложно, используя стандартные методы расчета, определить затраты энергии на транспортирование воды насосом с РЭП во всем диапазоне подач за расчетный период и, как следствие, эффективность и экономическую целесообразность внедрения такого оборудования.

В результате всего вышеперечисленного фактические режимы работы системы могут

значительно отличаться от расчетных режимов. И по этой причине, вопреки ожиданиям, эффект от внедрения РЭП на насосной станции может не только приблизиться к нулю, но и принять отрицательные значения.

Основная часть. Вопросам расчета и анализа режимов работы СПРВ посвящены труды многих исследователей: Пфлейдерер К. (Pfleiderer K.), Прегер Е. А., Мошин Л. Ф., Ильин В. Г., Абрамов Н. Н., Старинский В. П., Лезнов Б. С., Карлсон Р. (Carlson R.), Усачев А. П. В работах этих ученых приводятся различные подходы, методы анализа, формы математического описания режимов работы СПРВ. Однако в большинстве из них вопросы применения насосов с РЭП не рассматриваются. Кроме того, применение данных методов для ТЭО внедрения РЭП затруднено по нескольким причинам:

– узконаправленность методик – детальному рассмотрению подлежат отдельные компоненты СПРВ, наличие прочих компонентов учитывается по осредненным показателям или поправочным коэффициентам;

– низкая точность методик – погрешность расчетов по ряду методик составляет 15–20%, что не может удовлетворять требованиям современного инженерного расчета;

– упрощения и допущения в самих режимах работы насосного оборудования (например, работа насоса не по давлению в диктующей точке, а по давлению в напорном коллекторе насосной станции), упрощающих анализ и расчеты, но, в то же время, снижающих потенциал внедрения РЭП;

– трудоемкость расчетов – анализ режимов работы насоса с РЭП по ряду методик сопряжен с большим количеством трудоемких графических построений и вычислений.

Исправить ситуацию может использование компьютерных технологий в процессах расчета и анализа СПРВ, так как появляется возможность оперировать любым объемом данных и рассматривать любое количество вариантов при низких затратах труда и времени. Но стандартные графические методики не позволяют в полной мере применять потенциал ЭВМ, оставляя ему роль графопостроителя.

Ввиду этого появилась необходимость, используя созданную теоретическую базу и возможности современной вычислительной техники для автоматизации расчетов, разработать новые методы расчета энергопотребления, учитывающие неравномерность водопотребления и режимы работы всей СПРВ в целом, за любой расчетный период.

Как требуют нормативные документы и показывает практика, внедрение РЭП должно сопровождаться соответствующим технико-

экономическим обоснованием (ТЭО). При этом рекомендуется рассматривать несколько конкурентно способных вариантов, выбирая в итоге наиболее подходящий по основным критериям. Чем больше вариантов будет рассмотрено, тем больше вероятность выбора наиболее оптимального из них.

Значительное количество рассматриваемых вариантов сопряжено с большим объемом трудоемких расчетных работ, выполнить которые не представляется возможным без привлечения мощностей современной вычислительной техники. Данная методика ориентирована на применение ЭВМ в процессах анализа и расчета режимов работы насосного оборудования.

Расчет режимов работы как самих насосов, так с насосной станции (НС) в целом может быть произведен при наличии следующих исходных данных:

- расход воды, который нужно подать потребителю (л/с; м³/ч);
- напор, необходимый для преодоления всех сопротивлений на пути потока от насосной станции до потребителя и обеспечения требуемого давления в водоразборной сети потребителя (м вод. ст.; атм);
- значения максимального, среднего и минимального потребления воды потребителем (определяется по нормативной литературе).

Кроме того, для существующих объектов желательна наличие фактического графика неравномерности водопотребления.

Расчет режимов работы насосного оборудования с РЭП можно подразделить на четыре основных этапа:

1. Определение характеристики $Q-H_{тр}$ системы распределения воды (СРВ).

2. Подбор насосного оборудования исходя из критериев стабильной и энергоэффективной работы во всем диапазоне водопотребления $Q_{min}-Q_{max}$.

3. Определение зависимости мгновенной потребляемой мощности N_i от производительности насосной станции Q_i во всем диапазоне водопотребления $Q_{min}-Q_{max}$.

4. Расчет затрат электроэнергии W_T насосной станцией на транспортирование воды за расчетный период T .

Каждый из этапов, по сути, является самостоятельной инженерной задачей.

Определение характеристики системы распределения воды. Основными расчетными параметрами системы распределения воды являются:

- характерные значения водопотребления: Q_{min} , $Q_{ср}$, Q_{max} , определяемые в соответствии с требованиями нормативов [1, п. 6];

- расчетное значение водопотребления Q_p :

$$Q_p = Q_{max};$$

- требуемый напор у насосной станции при Q_p-H_p :

$$H_p = H_{г} + \Delta h_p, \quad (1)$$

где $H_{г}$ – геометрическая высота подъема воды, определяемая как разность абсолютных отметок требуемого пьезометра у потребителя (в диктующей точке) и минимального уровня воды в источнике (резервуаре чистой воды); Δh_p – суммарные потери напора в системе распределения воды при транспортировании расчетного расхода Q_p (рис. 1), определяются в результате гидравлического расчета водопроводной сети. Суммарные потери напора возможно выразить выражением (2):

$$\Delta h_p = S \cdot Q_p^2, \quad (2)$$

где S – коэффициент гидравлического сопротивления водоразборной сети, принимается постоянным во всем диапазоне водопотребления для данной СРВ:

$$S = (\Delta h_p) / (Q_p^2). \quad (3)$$

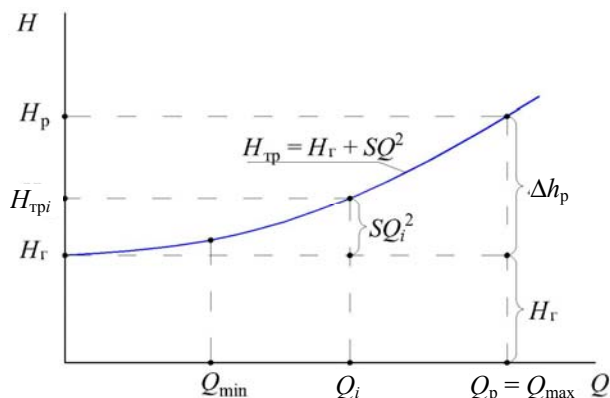


Рис. 1. Эквивалентная характеристика СРВ

Ввиду этого зависимость требуемого напора $H_{тр}$ у насосной станции от величины водопотребления Q с достаточной степенью точности определяется эквивалентной характеристикой [2]:

$$H_{тр} = H_{г} + S \cdot Q^2. \quad (4)$$

Используя зависимость (4), легко определить требуемый напор у насосной станции при любом значении водопотребления. Данная зависимость определяет режимы работы всей системы подачи и распределения воды (СПРВ). Для достижения оптимальных показателей энергопотребления и эффективности работы нужно стремиться к полному соответствию режимов СРВ и НС.

Здесь следует отметить, что **фактическое положение** рабочих точек $Q_{тр}-H_{тр}$ в диапазоне $Q_{min}-Q_{max}$ не обязательно должно лежать на кривой (4) [2]. И чем сложнее СРВ, тем больше будет данное отклонение, особенно в зоне среднестатистического водопотребления (рис. 2). Таким образом, выражение (4) отображает усредненную эквивалентную характеристику СРВ $Q-H$.

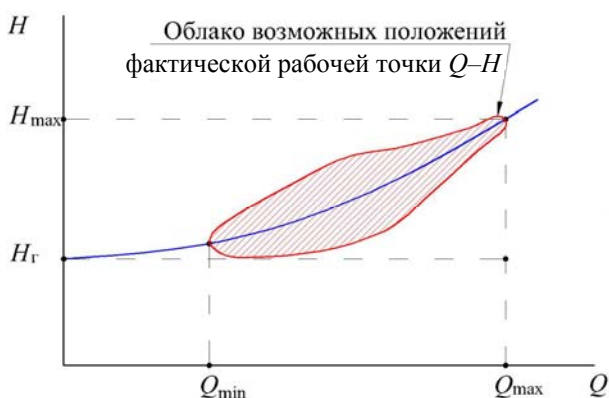


Рис. 2. Облако фактических положений рабочей точки $Q-H$

Подбор насосного оборудования исходя из критериев стабильной и эффективной работы во всем диапазоне водопотребления. Как правило, подбор насосного оборудования производится путем совмещения эквивалентной характеристики СРВ $Q-H_{тр}$ и напорной характеристики насоса $Q-H_n$. При этом необходимо руководствоваться приведенными ниже положениями:

а) насосная станция должна обеспечивать подачу воды Q_p соответствующую максимальному расчетному водопотреблению: $Q_p = Q_{max}$, с расчетным напором H_p [1, п. 10.2] при номинальной частоте вращения рабочего колеса (рис. 3);

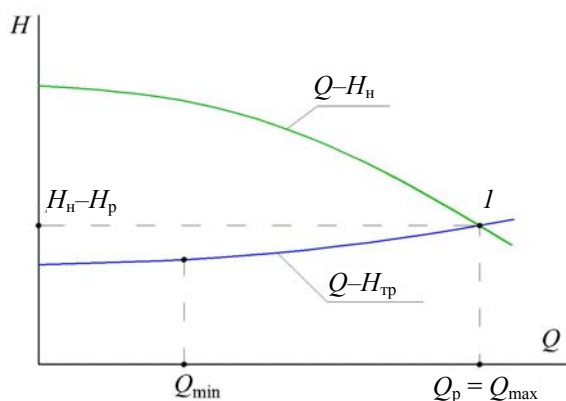


Рис. 3. Совместная работа насоса и СРВ

б) рабочая точка насосного агрегата (одиночного или работающего в группе) во всем

расчетном диапазоне водопотребления от Q_{min} до Q_{max} должна находиться в пределах рабочей зоны, установленной заводом-изготовителем;

в) выбор насоса должен производиться таким образом, чтобы как можно дольше он работал с максимальным кпд (оптимальной подачей $Q_{опт}$). В этой режимной точке насос должен работать с максимально возможным кпд при любой частоте вращения рабочего колеса, но при этом расчетная режимная точка Q_{max} при номинальной частоте вращения рабочего колеса не должна находиться за пределами рабочей зоны Q_b (рис. 4):

$$Q_{опт} \rightarrow Q_{рт}; \quad (5)$$

$$Q_{max} < Q_b. \quad (6)$$

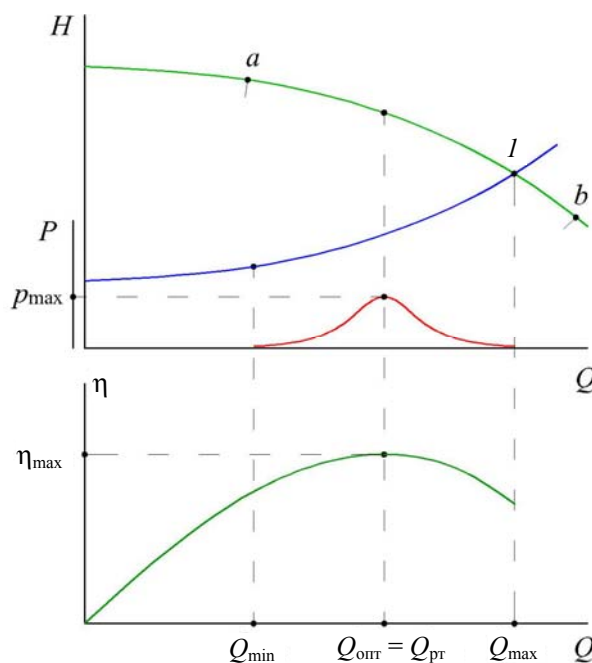


Рис. 4. Критерий эффективной работы нерегулируемого насоса:

P – вероятность возникновения водопотребления

Условия (5) и (6) справедливы для насоса, работающего с постоянной частотой вращения рабочего колеса (нерегулируемый насос). В случае, если насос будет работать с переменной частотой вращения рабочего колеса (регулируемый насос), то условие (5) примет следующий вид:

$$Q_{опт} \cdot (n_{рт} / n_n) \rightarrow Q_{рт}, \quad (7)$$

где n_n – номинальная частота вращения рабочего колеса; $n_{рт}$ – частота вращения рабочего колеса при средней расчетной подаче $Q_{рт}$. Условие (6) при этом остается неизменно (рис. 5). Соблюдая перечисленные условия, становится возможным при выборе насосного оборудования

выбрать такой насос, который максимально продолжительное время работал бы в режимах, близких к оптимальному. Но при этом не стоит забывать, что условия (5) и (7) носят приблизительный характер и предназначены, скорее, не для выбора самого подходящего варианта, а для отсеивания заведомо неподходящих. Поэтому варианты, конкурирующие по условиям (5) или (7), должны подвергаться более подробному анализу и технико-экономическому расчету. При этом особое внимание следует обратить на соблюдение условия (6).

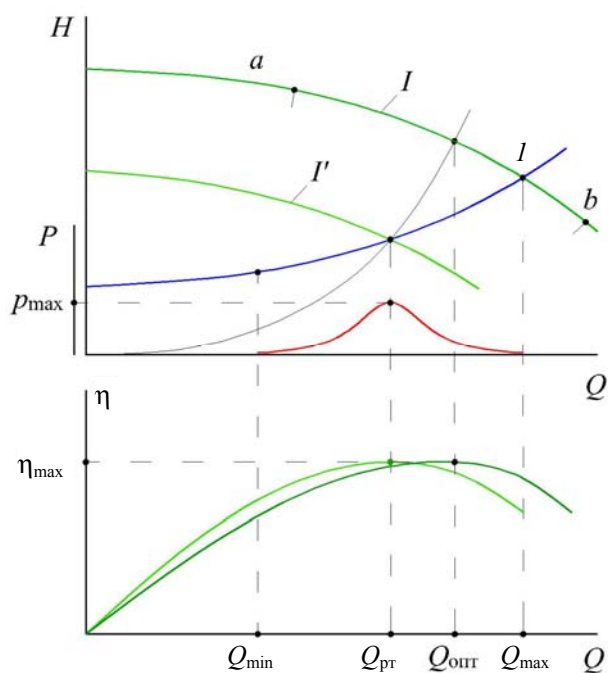


Рис. 5. Критерий эффективной работы регулируемого насоса:

I – характеристика насоса при номинальной частоте;
 I' – характеристика насоса при частоте n' , соответствующей наиболее вероятной подаче Q_{opt}

Одним из обязательных требований стабильной и эффективной работы насосного оборудования является его работа в пределах рабочих зон / областей во всем диапазоне водопотребления от Q_{min} до Q_{max} . Работа насоса вне этих пределов приводит к снижению надежности работы всей СПРВ в результате:

- работы насоса в неустойчивых режимах;
- кавитации;
- перегрузки электродвигателя насоса.

Кроме того, работа насосов за пределами рабочей зоны ведет за собой нерациональный расход энергии ввиду низких КПД.

При подборе нерегулируемых насосов не возникает проблем с определением границ опасных зон – все необходимые для этого ха-

рактеристики приведены в паспорте насоса. Сложнее задача обстоит при выборе регулируемого насоса, так как паспортные характеристики не позволяют проанализировать работу насосного агрегата с переменной частотой. В этом случае для предотвращения выхода насоса за пределы установленной заводом-изготовителем рабочей зоны необходимо произвести проверку вариантов насосного оборудования, удовлетворяющих условиям настоящей методики, на соответствие нижеприведенным граничным условиям.

Работа насоса в неустойчивых режимах возможна:

- а) если он имеет восходящий участок напорной характеристики;
- б) возможны режимы работы насоса на восходящем участке характеристики, что проверяется нижеприведенными условиями.

При рассмотрении одиночно работающего насоса (рис. 6) выполняется условие (8):

$$H_r < H_0 \left(\frac{n_p}{n_n} \right)^2; n_p > n_k, \quad (8)$$

что гарантирует работу насоса только в стабильных режимах.

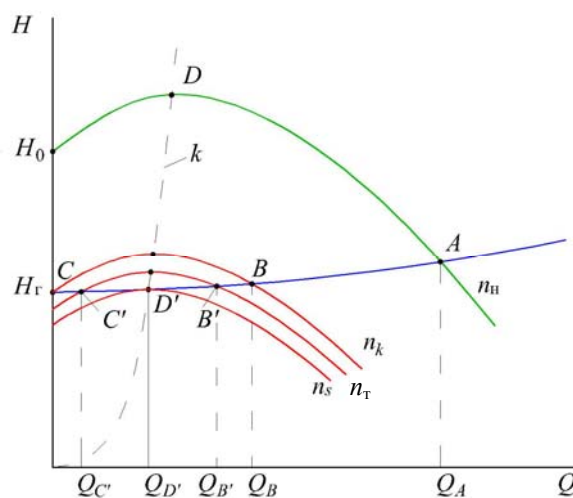


Рис. 6. Границы неустойчивых режимов работы насосного оборудования

Стабильная параллельная работа однотипных насосов, один из которых регулируемый, невозможна. В этом случае необходимо применять разнотипные агрегаты. Для гарантированной работы насосов в стабильных режимах в пределах рабочей области нужно определить достаточную степень разнотипности.

Степень разнотипности определяется следующим отношением:

$$\tau = \frac{Q_B - Q'_B}{Q_z}, \quad (9)$$

где Q_B – номинальная подача регулируемого насоса работающего на систему распределения воды; $Q_{B'}$ – подача нерегулируемого насоса при напоре H_B ; Q_z – подача насоса на границе рабочей области при напоре H_B (см. рис. 7). При этом можно отметить следующее:

- если $\tau \geq 1$, то работа регулируемого насоса гарантирована в пределах рабочей области;
- если $\tau < 1$, то после момента включения в работу нерегулируемого насоса регулируемый насос некоторое время будет работать за пределами рабочей зоны;
- соблюдение условия $\tau \geq 1$, автоматически обеспечит выполнение условия (8), так как для выполнения последнего требуется меньшая степень разнотипности;
- степень разнотипности – величина относительная и зависит не только от типа напорных характеристик рассматриваемых насосов, но и от эквивалентной характеристики системы распределения воды.

Руководствуясь при подборе насосов приведенными условиями, возможно выделить ряд конкурентно способных вариантов оборудования для рассматриваемой СРВ. Конечный выбор варианта следует осуществлять на основании технико-экономического обоснования (ТЭО) в результате подробного анализа энергопотребления насосного оборудования.

Расчет потребляемой мощности N_i насосной станцией во всем диапазоне водопотребления $Q_{\min} - Q_{\max}$. Для расчета потребляемой мощности диапазон водопотребления следует разбить на рабочие участки, разделенные переходными режимами в соответствии с количеством работающего оборудования. Расчет рассмотрим на примере насосной станции, оборудованной n насосными агрегатами. При этом участки распределяются следующим образом:

1-й участок ($Q_{\min} - Q_1$) – участок, на котором работает один насос (регулируемый);

2-й участок ($Q_1 - Q_2$) – участок, на котором параллельно работают два насоса, как минимум один из которых регулируемый;

...
 n -ный участок ($Q_{n-1} - Q_{\max}$) – участок, на котором параллельно работают n насосов.

Q_1, Q_2 и Q_{n-1} – номинальная производительность 1-го, 2-го и $n-1$ параллельно работающих насосов на систему распределения воды (переходные режимы работы); $Q_{\max} = Q_p$ – номинальная производительность всей насосной станции.

1-й рабочий участок. В диапазоне ($Q_{\min} - Q_1$) работает один частотно регулируемый насос. Режимы работы насосного оборудования определяются в соответствии с эквивалентной характеристикой (4).

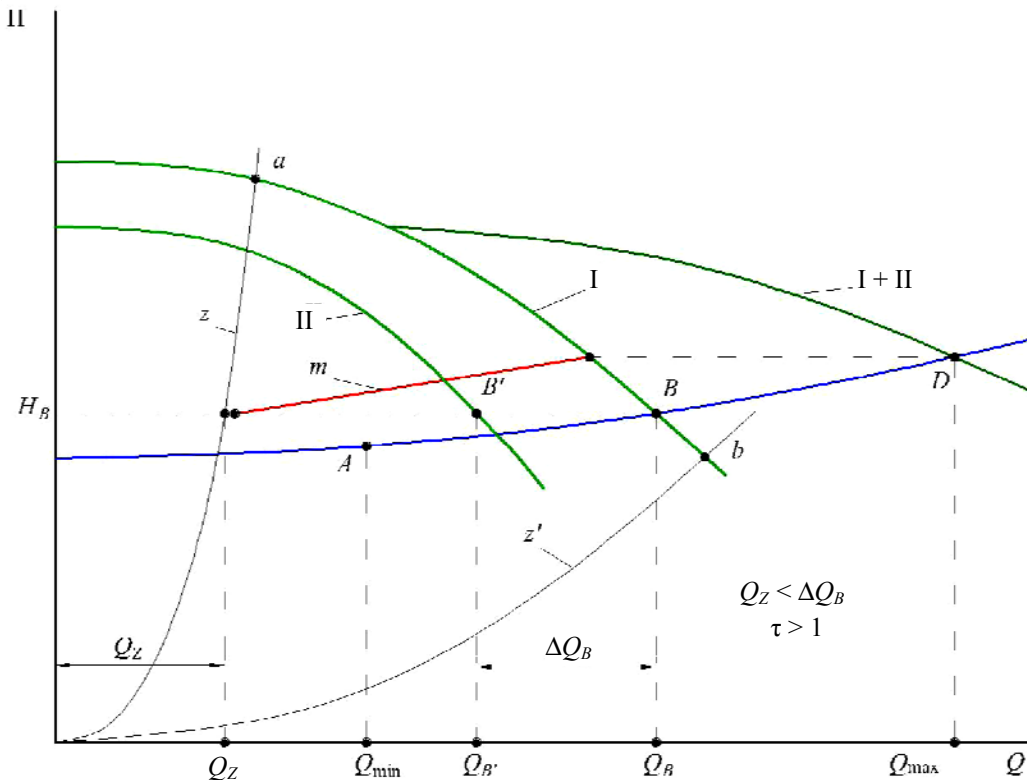


Рис. 7. Определение степени разнотипности насосов:
 I – частотно-регулируемый насос; II – нерегулируемый насос;
 m – режимная характеристика

Переходный режим Q_1-H_1 определяется путем совместного решения уравнения (1) и уравнения номинальной характеристики регулируемого насоса (10) при номинальной частоте вращения рабочего колеса ($n = n_n$):

$$H = a_0 \left(\frac{n}{n_n} \right)^2 + a_1 \left(\frac{n}{n_n} \right) Q + a_2 \cdot Q^2, \quad (10)$$

где a_0, a_1, a_2 – эмпирические коэффициенты, определяемые путем аппроксимации паспортной номинальной характеристики насоса $Q-H$; n – частота вращения рабочего колеса насоса при подаче расхода Q в СРВ; n_n – номинальная частота вращения рабочего колеса насоса. При номинальном режиме работы

$$n = n_n \frac{\sqrt{(a_1 \cdot Q)^2 + 4a_0(H_{тр} - a_2 \cdot Q^2)} - a_1 \cdot Q}{2a_0}. \quad (11)$$

Потребляемую насосом мощность при любой подаче Q на рабочем участке 1 можно определить исходя из выражения (12):

$$N_1 = N_{пер} = b_0 \left(\frac{n}{n_n} \right)^3 + b_1 \left(\frac{n}{n_n} \right)^2 \cdot Q + b_2 \left(\frac{n}{n_n} \right) \cdot Q^2. \quad (12)$$

где b_0, b_1, b_2 – эмпирические коэффициенты, определяемые путем аппроксимации паспортной номинальной характеристики насоса $Q-N$.

2-й рабочий участок. Рассмотрим два возможных режима работы.

Работает регулируемый насос параллельно с нерегулируемым. Требуемый напор $H_{тр}$ определяется эквивалентной характеристикой системы (4) при водопотреблении Q , тогда подачу нерегулируемого насоса Q' можно определить исходя из выражения (13):

$$Q' = - \frac{\sqrt{a_1'^2 - 4a_2'(a_0' - H_{тр})} + a_1'}{2a_2'}, \quad (13)$$

где a_0', a_1', a_2' – эмпирические коэффициенты, определяемые путем аппроксимации паспортной характеристики нерегулируемого насоса. Производительность регулируемого $Q_{пер}$ насоса в этом случае можно будет определить так:

$$Q_{пер} = Q - Q'. \quad (14)$$

Потребляемую мощность нерегулируемым насосом определяем из выражения

$$N' = b_0' + b_1' \cdot Q' + b_2' \cdot Q'^2, \quad (15)$$

где b_0', b_1', b_2' – эмпирические коэффициенты, определяемые путем аппроксимации паспортной характеристики $Q-N$ нерегулируемого насоса. Потребляемую мощность частотно-регу-

лируемым насосом $N_{пер}$ при подаче $Q_{пер}$ и напоре $H_{тр}$ определяем аналогично, как и на 1-м рабочем участке, используя выражение (12). Суммарная потребляемая мощность N_2 определяется

$$N_2 = N_{пер} + N', \quad (16)$$

Работают параллельно два однотипных регулируемых насоса с синхронной частотой. Поскольку насосы однотипные и работают синхронно, то производительность каждого из насосов $Q_{пер}$ при водопотреблении Q можно определить как

$$Q_{пер} = Q / 2. \quad (17)$$

Частота вращения рабочего колеса каждого из насосов определится из выражения

$$n = n_n \frac{\sqrt{(a_1 \cdot Q_{пер})^2 + 4a_0(H_{тр} - a_2 \cdot Q_{пер}^2)} - a_1 \cdot Q_{пер}}{2a_0}. \quad (18)$$

Потребляемая мощность N_2 :

$$N_2 = 2N_{пер} = 2 \cdot \left[b_0 \left(\frac{n}{n_n} \right)^3 + b_1 \left(\frac{n}{n_n} \right)^2 \cdot Q_{пер} + b_2 \left(\frac{n}{n_n} \right) \cdot Q_{пер}^2 \right]. \quad (19)$$

n-ный рабочий участок. Так же, как и на предыдущем участке, рассмотрим два возможных варианта.

Работает регулируемый насос параллельно с $n-1$ однотипными нерегулируемыми насосами. Требуемый напор $H_{тр}$ определяется эквивалентной характеристикой системы (4) при водопотреблении Q , тогда подачу нерегулируемого насоса Q' можно определить исходя из выражения (1). Производительность регулируемого Q_p насоса в этом случае можно будет определить так:

$$Q_p = Q - (n-1)Q'. \quad (20)$$

Потребляемую мощность нерегулируемыми насосами определяем из выражения

$$N' = (n-1)[b_0' + b_1' \cdot Q' + b_2' \cdot Q'^2], \quad (21)$$

где b_0', b_1', b_2' – эмпирические коэффициенты, определяемые путем аппроксимации паспортной характеристики насоса $Q-N$ нерегулируемого насоса (как правила предоставляется заводом изготовителем). Потребляемую мощность частотно-регулируемым насосом $N_{пер}$ при подаче $Q_{пер}$ и напоре $H_{тр}$ определяем аналогично, как и на 1-м рабочем участке по выражению (12). Суммарная потребляемая мощность N_2 определится следующим образом:

$$N_n = N_{\text{рег}} + N'. \tag{22}$$

Работают два однотипных регулируемых насоса с синхронной частотой параллельно с $n-2$ нерегулируемыми однотипными насосами. Требуемый напор $H_{\text{тр}}$ определяется эквивалентной характеристикой системы (4) при водопотреблении Q , тогда подачу нерегулируемого насоса Q' можно определить исходя из выражения (13). Производительность регулируемого $Q_{\text{рег}}$ насоса в этом случае можно будет определить как:

$$Q_{\text{рег}} = (Q - m \cdot Q') / 2. \tag{23}$$

Потребляемую мощность нерегулируемыми насосами определяем из выражения:

$$N' = (n - 2)[b'_0 + b'_1 \cdot Q' + b'_2 \cdot Q'^2], \tag{24}$$

а потребляемую мощность регулируемыми насосами – из выражения (19). Суммарную потребляемую мощность определяем по выражению (22).

Таким образом, при любом количестве работающего оборудования можно рассчитать потребляемую мощность в зависимости от водопотребления.

Следует отметить, что установка на насосной станции более двух регулируемых насосных агрегатов экономически не оправдана. Это вызвано тем, что, как показывает практика и расчеты, нет необходимости в одновременном регулировании более двух насосных агрегатов для обеспечения любых требуемых технологических режимов.

Расчет объема энергии W_T , потребленной насосной станцией за расчетный период T . Объем энергии, потребленной насосной станцией за расчетный период, в первую очередь зависит от неравномерности водопотребления и характера ее распределения в течение расчет-

ного периода. Отбор воды из СРВ носит вероятностный характер и его можно охарактеризовать обеспеченностью водопотребления t за расчетный период T , выраженный в часах:

$$t = \frac{T}{100} \left[a + b \cdot M + c \cdot M^2 + d \cdot M^3 + e \cdot M^4 + f \cdot M^5 + g \cdot M^6 \right], \tag{25}$$

где M – модульный коэффициент:

$$M = Q / Q_{\text{ср}}; \tag{26}$$

a, b, c, d, e, f и g – эмпирические коэффициенты обеспеченности, определяемые по таблице в зависимости от коэффициента вариации водопотребления C_v и коэффициента асимметрии C_s .

При этом коэффициент вариации C_v принято считать равным коэффициенту асимметрии C_s [3]:

$$C_v = C_s = 0,45 + 0,15 \cdot K_{\text{max}} \cdot K_{\text{min}} + 0,55 \cdot \left(\frac{a_{\text{max}}}{a_{\text{min}}} - 1 \right) - 0,075 \sqrt{|\ln N|} \cdot \ln N, \tag{27}$$

где K_{min} и K_{max} – коэффициенты суточной неравномерности [78]; a_{min} и a_{max} – коэффициенты, учитывающие степень благоустройства жилой застройки населенного пункта, режим работы его предприятий и другие местные условия [4]; N – число жителей населенного пункта, тыс. чел. (таблица).

Поскольку потребляемая мощность напрямую зависит от значения водопотребления, то вполне логично предположить, что потребляемая мощность насосными агрегатами имеет ту же обеспеченность, что и соответствующее ей водопотребление, т. е. если водопотребление Q_i имеет обеспеченность t_i , а потребляемая мощность при Q_i равняется N_i , то потребляемая мощность N_i имеет так же обеспеченность t_i (рис. 8).

Коэффициенты обеспеченности

$C_v = C_s$	a	b	c	d	e	f	g
0,1	159779,3072018	-1017835,60	2681837,30	-3738273,50	2905686,40	-1193799,10	202654,01679890
0,2	2389,77275780	-16038,0194591	43652,70718610	-61274,8578239	46508,78161680	-18150,4338668	2960,42906280
0,3	176,71658580	-1249,1624820	3464,5282440	-4696,67048270	3177,31268050	-1066,9681590	242,22263980
0,4	20,87812270	-155,05738990	424,57472010	-491,61683520	186,32945850	-41,13607690	103,45405360
0,5	3,75284050	-28,73709920	72,64094840	-46,17721480	-49,85697160	-5,45854640	100,40772450
0,6	0,19518810	-1,5138240	-0,55637460	26,08321440	-49,84637510	-29,31060320	100,66031770
0,7	0,23593630	-2,46384250	8,54138560	-9,97864340	9,97711330	-61,59868070	99,93531890
0,8	0,74167160	-7,95282950	33,01121760	-66,9305310	78,2074610	-91,92450410	98,27241470

Примечание. Округлять приведенные коэффициенты не рекомендуется, так как значительно снижается точность построения.

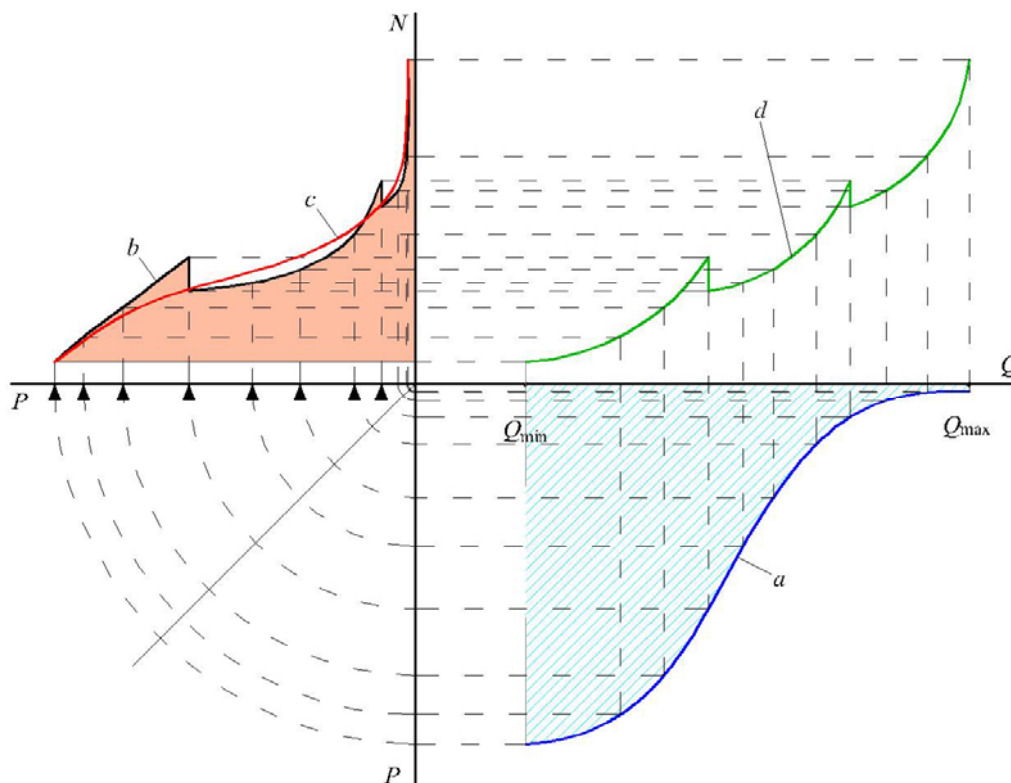


Рис. 8. Определение обеспеченности энергопотребления:

- a – обеспеченность водопотребления;
 b – фактическая обеспеченность энергопотребления по участкам;
 c – аппроксимирующая кривая обеспеченности энергопотребления;
 d – зависимость потребляемой мощности от водопотребления

Заключение. Таким образом, можно построить ряд соответствующих значений $N-t$, аппроксимируя который можно получить зависимость обеспеченности потребляемой мощности насосными агрегатами во всем диапазоне водопотребления. В качестве аппроксимирующей зависимости для получения достаточной степени точности рекомендуется принимать полином 6-й степени:

$$t = a' + b' \cdot N + c' \cdot N^2 + d' \cdot N^3 + e' \cdot N^4 + f' \cdot N^5 + g' \cdot N^6, \quad (28)$$

где a' , b' , c' , d' , e' , f' и g' – эмпирические коэффициенты обеспеченности энергопотребления.

Интегрируя зависимость (28) в пределах от N_{\min} до N_{\max} , получаем объем энергопотребления W_T за расчетный период:

$$W_T = \int_{N_{\min}}^{N_{\max}} t(N) \cdot d \cdot N \quad (29)$$

Величина W_T является определяющей при окончательном выборе варианта, так как является основной частью эксплуатационных затрат.

Литература

1. Технический кодекс установившейся практики. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. Строительные нормы проектирования: ТКП 45-4.01-320-2018 (33020). 16 марта 2018. Минск: Министерство архитектуры и строительства Республики Беларусь, 2018. 75 с.
2. Лезнов Б. С. Энергосбережение и регулируемый привод в насосных и воздуходувных установках. М.: Энергоатомиздат, 2006. 360 с.
3. Старинский В. П. Технологические гидравлические и технико-экономические расчеты в водоснабжении: учеб. пособие. Минск: Выш. шк., 1985. 200 с.

References

1. ТКП 45-4.01-320-2018 (33020). Technical code of the established practice. Water supply. External networks and structures. Building regulations. Minsk: Ministerstvo arkhitektury i stroitel'stva Respubliki Belarus' Publ., 2018. 75 p. (In Russian).

2. Leznov B. S. *Energoberezheniye i reguliruyemyy privod v nasosnykh i vozdukhoduvnykh ustanovkakh* [Energy efficiency and adjustable drive in pumping and blowing plants]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 2006. 360 p.

3. Starinsky V. P. *Tekhnologicheskiye gidravlicheskiye i tekhniko-ekonomicheskiye raschety v vodosnabzhenii* [Technological hydraulic and feasibility study in water supply: study guide for universities with a specialization in water supply and sewerage]. Minsk, Vysh. shk. Publ., 1985. 200 p.

Информация об авторе

Еловик Валерий Леонидович – аспирант кафедры промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: valery.yalovik@outlook.com

Information about the author

Elovik Valeriy Leonidovich – PhD student, the Department of Industrial Ecology, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str, 220006, Minsk, Republik of Belarus). E-mail: valery.yalovik@outlook.com

Поступила 02.05.2019

УДК 504.062

А. Д. Гриб¹, В. А. Рыбак²

¹РУП «Центральный научно-исследовательский институт комплексного использования водных ресурсов»
²Белорусская государственная академия связи

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МОЛОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Проведен анализ данных Национального статистического комитета Республики Беларусь по структуре промышленного производства. Разработаны модель, ориентированная на оптимизацию применяемых технологий на предприятиях молочной отрасли; методика оценки и сравнения степени экологичности ресурсоемких производств и технологий и алгоритм, позволяющий обеспечить процесс автоматизации оценки, анализа и оптимизации параметров ресурсоемких технологий молочной отрасли.

Ключевые слова: обрабатывающая промышленность, молочная промышленность, производство, безотходность, ресурсоемкость, энергоемкость, землеемкость, природоохранные мероприятия.

A. D. Hryb¹, V. A. Rybak²

¹RUE “Central Research Institute for Complex Use of Water Resources”
²Belarusian State Academy of Telecommunications

ECOLOGICAL AND ECONOMIC ASSESSMENT OF DAIRY PRODUCTION

The analysis of data of the National Statistical Committee of the Republic of Belarus on the structure of industrial production was carried out. A model has been developed that focuses on optimizing the technologies used at dairy enterprises. A methodology has been developed for assessing and comparing the degree of environmental friendliness of resource-intensive industries and technologies, and an algorithm that enables the process of automating the assessment, analysis and optimization of parameters of resource-intensive technologies in the dairy industry.

Key words: manufacturing industry, dairy industry, production, wastelessness, resource intensity, energy intensity, land intensity, environmental protection measures.

Введение. В настоящее время основой хозяйственного потенциала Республики Беларусь является промышленность. Она обеспечивает функционирование народнохозяйственного комплекса, удовлетворяет спрос населения в товарах и определяет экспортный потенциал страны.

Для определения наибольшего объема производимой продукции в промышленности Республики Беларусь был проведен анализ данных Национального статистического комитета Республики Беларусь с 2000 по 2015 год [1], из которых следует, что наибольший объем произведенной продукции в промышленном производстве приходится на обрабатывающую промышленность (рис. 1). Однако средние статистические данные в обрабатывающей промышленности по уровню наукоемкости, согласно перечню Евростата, на основе Статистической классификации видов экономической деятельности в Европейском Сообществе (NACE Rev. 1.1) [2], гармонизированной с Общегосударственным классификатором видов экономической деятельности с 2010 по 2014 год, говорят о преобладании в стране среднетехнологичных производств (рис. 2).

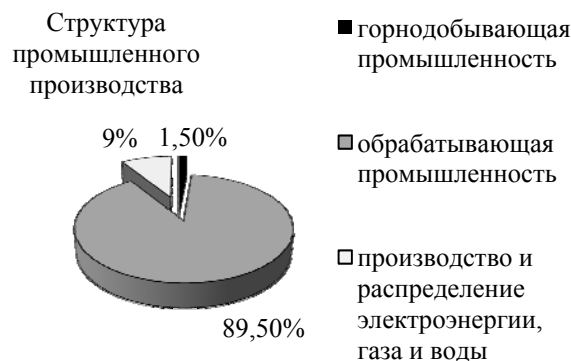


Рис. 1. Структура промышленного производства

С учетом уровня технологичности производств были рассчитаны средний объем выпущенной продукции в структуре промышленного производства с 2000 по 2015 год, а также средние статистические данные по структуре и объемам производства обрабатывающей промышленности в стоимостном и процентном отношении за тот же период. В результате по наибольшему объему произведенной продукции в обрабатывающей промышленности выделено производство пищевых продуктов, а именно цельномолочной продукции.

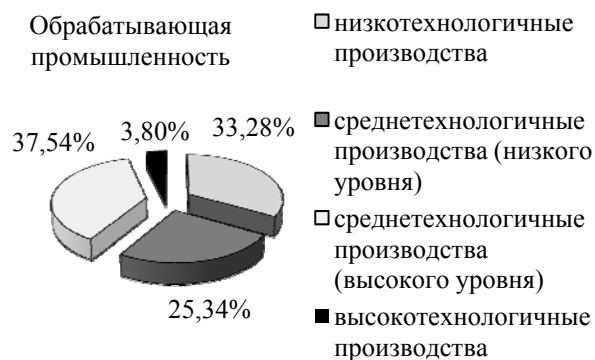


Рис. 2. Структура обрабатывающей промышленности по уровню технологичности

Перед нами стояли следующие задачи: изучение процесса производства цельномолочной продукции, разработка методики эколого-экономической оценки и сравнения технологий молочного производства, разработка перечня природоохранных мероприятий для предприятий, производящих цельномолочную продукцию, и алгоритма, имеющего своей целью обеспечить процесс автоматизации оценки, анализа и оптимизации параметров ресурсоемких технологий молочной отрасли.

Основная часть. Изучение производства цельномолочной продукции позволяет определить, что данный процесс является весьма ресурсоемким и оказывает значительное воздействие на состояние окружающей среды. Решение задач эколого-экономического и социального развития требует совершенствования технологических процессов в целях повышения безотходности и снижения ресурсоемкости производства, а также экономного использования всех видов топливно-энергетических и земельных ресурсов.

В результате изучения предприятий молочной промышленности разработана модель, ориентированная на оптимизацию применяемых на предприятиях технологий. Данная модель представлена целевым, методологическим и оценочно-коррекционным блоками (рис. 3).

В соответствии с разработанной моделью на основе анализа особенностей производства цельномолочной продукции выделены эколого-экономические параметры соответствия молочного производства принципам рационального использования природных ресурсов. К данным параметрам относятся безотходность, ресурсоемкость, энергоемкость, землеемкость.

Безотходность как параметр эколого-безопасных технологий предполагает такой способ производства, который обеспечивает максимально полное использование перерабатываемого сырья и образующихся при этом отходов.

Коэффициент безотходности рассчитывается следующим образом (1):

$$P_1 = Kб = m_{отх} / m_{исп. сырь\ddot{a}}, \quad (1)$$

где $m_{отх}$ – количество отходов, произведенных за год; $m_{исп. сырь\ddot{a}}$ – количество использованного сырья за год. Количество отходов ($m_{отх}$), полученное при производстве продукции, рассчитывается как процент от общего количества произведенных отходов предприятием за год.

Количество отходов ($m_{отх}$) определяется суммой значений следующих видов показателей: выбросы в атмосферный воздух, отходы производства, сточные воды. Единица измерения – тонны.

$Kб < 1$; $Kб$ должен стремиться к 0, т. е. количество отходов должно быть значительно меньше количества использованного сырья. Так, технология может считаться безотходной в случае, если $Kб = 0$. Наиболее безотходной технологией может считаться технология, которая имеет минимальное значение $Kб$.

Здесь стоит отметить наметившуюся тенденцию к рационализации переработки молока: предприятия специализируются на ограниченном ассортименте продукции, например на выпуске только цельномолочной продукции, что позволяет использовать более автоматизированное и эффективное оборудование, эксплуатируемое меньшим числом людей. При этом все более остро встает проблема образования отходов, в том числе отходов производства. Обществу необходимо создание принципиально новых производственных процессов, позволяющих сократить или вовсе исключить образование отходов. Стоит отметить: при разработке безотходного производства необходимо учитывать, что производственный процесс должен осуществляться при минимально возможном числе технологических стадий и аппаратов, поскольку на каждой из них образуются отходы и теряется сырье.

Кроме того, сегодня весьма заметна устойчивая тенденция роста доли стоимости ресурсов и общей себестоимости продукции. Поэтому в целях увеличения эколого-экономической эффективности обрабатывающей промышленности необходимо значительно снижать ресурсоемкость технологий за счет создания технологий с замкнутыми циклами производства и комплексным использованием сырья.

Ресурсоемкость здесь рассматривается как показатель, отражающий степень эффективности использования ресурсов предприятия (материалов, сырья и т. д.) при производстве единицы продукции.

Коэффициент безотходности рассчитывается следующим образом (2):

$$P_2 = K_p = m_{\text{исп. сырья}} / V, \quad (2)$$

где $m_{\text{исп. сырья}}$ – количество использованного сырья, а V – количество продукции, выпущенной за год; K_p должен стремиться к 0, т. е. количество использованного сырья должно быть значительно меньше количества выпущенной продукции.

Данный коэффициент может считаться приемлемым при значениях около единицы, т. е. в

случае, когда массовая единица сырья переработана в массовую единицу конечной продукции. В общем случае применение данного коэффициента наиболее оправдано для сравнения нескольких ресурсоемких производств и технологий, при этом необходимо ориентироваться на наилучшие доступные технические методы (НДТМ).

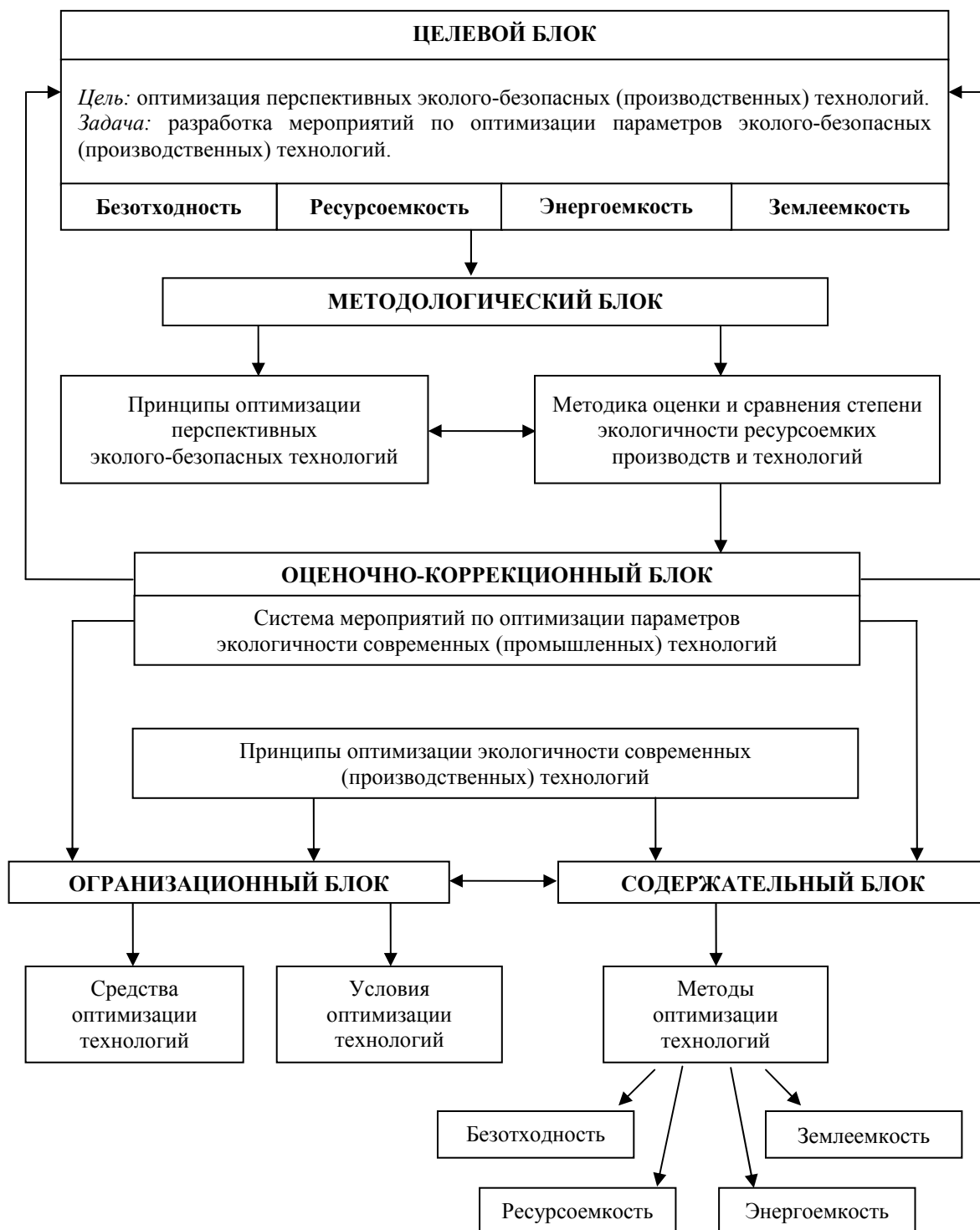


Рис. 3. Модель оптимизации перспективных эколого-безопасных технологий

Энергоемкость предусматривает рациональное использование энергетических ресурсов, т. е. экономически оправданное расходование электроэнергии, газа и тепла по отношению к объему производимой продукции.

Коэффициент энергоемкости рассчитывается следующим образом (3):

$$P_3 = K_3 = F / V, \quad (3)$$

где F – использованные энергоресурсы, а V – количество продукции, выпущенной за год.

Использованные энергоресурсы (F) для производства определяются суммой значений следующих видов показателей: природный газ, электроэнергия, теплоэнергия.

K_3 должен стремиться к 0, т. е. чем меньше K_3 , тем менее энергоемка технология и соответственно более экологична.

В настоящее время основные успехи ученых по снижению энергоемкости производств базируются на развитии новых способов преобразования энергии и использовании возобновляемых источников энергии, совершенствовании и развитии существующих технологий теплоснабжения.

Несмотря на это, обществу необходимы дополнительные научные исследования для создания более энерго- и экологически эффективных проектов и систем управления ими.

Возрастающая ограниченность земельных ресурсов и их ухудшающееся экологическое состояние диктуют необходимость учета использования земли в принципе и использования под промышленные объекты в частности.

Землеемкость определяет размеры территории, используемой человеком в том или ином виде деятельности, т. е. используется как показатель антропогенного воздействия и превращения естественных территорий в пространственную основу развития производства и раскрывает отношение используемых земельных ресурсов к объему продукции, произведенной на данной земле.

Коэффициент землеемкости рассчитывается следующим образом (4):

$$P_4 = K_4 = X_{га} / V, \quad (4)$$

где $X_{га}$ – количество гектар, занимаемое предприятием для производства продукции, а V – количество продукции, выпущенной за год.

K_4 должен стремиться к 0, т. е. на единице площади должно производиться больше продукции.

Для определения весомости выделенных параметров каждый из них необходимо учитывать с коэффициентом K_{pj} , расчет которого позволяет определить, насколько значимым является данный параметр для оценки экологичности предприятия (5):

$$K_{pj} = P_{ij} - P_i(\min). \quad (5)$$

Так, чем больше разница между коэффициентами K_{pj} по предприятиям в рамках одного параметра, тем более значимым этот параметр является для оценки экологичности предприятия.

Расчет коэффициентов выделенных параметров экологичности направлен на принятие эколого-экономических решений, в том числе путем разработки и апробации методики оценки и сравнения экологичности технологий и производств на предприятиях молочной промышленности с целью выделения уровня экологичности используемых предприятием технологий и разработки соответствующих природоохранных мероприятий. Так, обозначенные выше параметры важны как сами по себе, так и для реализации вышеназванной методики (методологический блок, рис. 3).

С целью эколого-экономической оценки и сравнения предприятий молочной отрасли необходимо рассчитать интегральный показатель степени соответствия производств и технологий требованиям рационального природопользования, для чего используем метод усреднения по логарифмической шкале (6):

$$T_j = \sqrt{(\sum_{i=1}^n \ln(P_{ij}))^2}, \quad (6)$$

где T_j – предприятие; P_{ij} – значение i -того параметра для j -того предприятия; n – количество параметров для предприятия.

С целью получения качественных градаций для дифференциации показателей экологичности на три степени (оптимальную, допустимую и критическую) необходимо произвести группировку значений единого интегрального показателя по предприятиям на три группы: с оптимальными значениями, допустимыми значениями, критическими значениями.

При этом, численное значение интервала рассчитывается по формуле (7):

$$i = (\max - \min) : 3, \quad (7)$$

где для группировки значений единого интегрального показателя по предприятиям T_j значения интервалов будут обозначены следующим образом:

- группа с критическими значениями находится в диапазоне: $\min \leq \text{Еип}(T_j) \leq \min + i$;
- группа с допустимыми значениями находится в диапазоне: $\min + i < \text{Еип}(T_j) \leq \min + 2i$;
- группа с оптимальными значениями находится в диапазоне: $\min + 2i < \text{Еип}(T_j) \leq \max$.

Ранжирование проводится с целью выявления значений единого интегрального показателя, наиболее далеких от оптимальных, что

свидетельствует о необходимости более детального изучения данных предприятий, а также с целью выявления предприятий, на которых значения коэффициентов по каждому из параметров наиболее далеки от оптимальных и нуждаются в оптимизации.

В оценочно-коррекционном блоке модели (рис. 3) обобщены полученные оценки и закономерности и разработана система мероприятий по оптимизации экологичности производственных технологий на примере молочной отрасли. Данная система основывается на принципах оптимизации современных технологий, включает необходимые средства и условия, направленные на оптимизацию перспективных эколого-безопасных технологий, а также методы оптимизации выделенных параметров безотходности, ресурсоемкости, энергоемкости и землеемкости как в общем для наименее экологичных предприятий отрасли, так и отдельно для предприятий, нуждающихся в оптимизации какого-либо из выделенных параметров экологичности.

Новизна представленной методики по сравнению с методиками, предлагаемыми другими авторами, заключается в оценке степени экологичности ресурсоемких производств и технологий на основе универсальных коэффициентов анализа и оценки безотходности, ресурсоемкости, энергоемкости и землеемкости, а также единого интегрального показателя, рассчитываемого по логарифмической шкале, являющейся более чувствительной к изменениям входящих компонентов, позволяющего ранжировать промышленные предприятия по их влиянию на основные компоненты окружающей среды.

Наличие инструмента оценки и сравнения нескольких рассматриваемых производств и технологий в условиях ограниченного финансирования позволяет осуществить обоснованный выбор наилучшего варианта. Вместе с тем после получения конечной оценки по интегральному показателю необходимо предложить пути улучшения последнего через выбор и реализацию эффективных природоохранных мероприятий, т. е. предлагаемый инструмент оценки и сравнения нескольких рассматриваемых производств и технологий позволяет не только производить анализ и оценку, но и определять приоритетные природоохранные мероприятия. Для этого нами предлагается следующая схема разработки природоохранных мероприятий, представленная на рис. 4.

На этапе определения перечня приоритетных природоохранных мероприятий необходимо учитывать как наибольшие из четырех полученных при расчетах значения коэффициентов по параметрам экологичности, так и компоненты этих параметров.



Рис. 4. Схема разработки природоохранных мероприятий

На рис. 5 представлен пример выделения природных компонентов по коэффициенту безотходности.

В рамках выполненных исследований на конкретных примерах [3] показано, как реализация предложенной схемы позволяет определить перечень приоритетных природоохранных мероприятий.

С целью автоматизированной обработки данных предприятий и разработки перечня природоохранных мероприятий разработан алгоритм и веб-ориентированное приложение, позволяющие проводить анализ, оценку и оптимизацию параметров экологичности предприятий промышленности Республики Беларусь.

На базе веб-ориентированного приложения «Оценка экологичности предприятия» автоматизированы:

- расчеты значений по каждому из параметров P_i перспективных эколого-безопасных технологий;
- расчеты единого интегрального показателя для каждого предприятия T_j в целом на основе усреднения по логарифмической шкале;
- сравнение полученных значений между собой;
- ранжирование значений единого интегрального показателя по предприятиям T_j на группы: с оптимальными значениями, допустимыми значениями, критическими значениями.

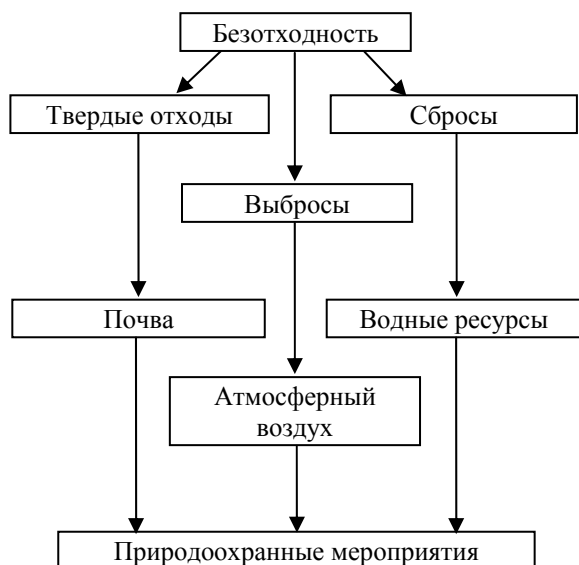


Рис. 5. Схема дифференциации направлений природоохранных мероприятий

Конечным результатом работы веб-ориентированного приложения является выделение уровня экологичности применяемой на предприятии технологии, предоставление рекомендаций по оптимизации технологии производства, а также накопление и ведение статистической информации по предприятиям молочной промышленности Республики Беларусь.

Заключение. Изучение производственного процесса цельномолочной продукции позволило выделить параметры экологичности ресурсоемких производств молочной отрасли, разработать методику оценки и сравнения степени экологичности ресурсоемких производств и технологий и автоматизировать ее посредством создания веб-ориентированного приложения, позволяющего определять приоритетные природоохранные мероприятия по оптимизации параметров экологичности современных производственных технологий молочной отрасли.

Литература

1. Национальный статистический комитет Республики Беларусь [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.belstat.gov.by/>. Дата доступа: 09.08.2017.
2. Наука и инновационная деятельность в Республике Беларусь: статистический сб. [Электронный ресурс]: Нац. статистический комитет Респ. Беларусь; редкол.: И. В. Медведева (пред.) [и др.]. Минск: [б. и.], 2015. Режим доступа: http://www.scienceportal.org.by/upload/2015/July/SI_in_Belarus_2015.pdf. Дата доступа: 09.08.2017.
3. Рыбак В. А., Ахмад Шокар, Гриб А. Д. Научно-методические основы и программные средства автоматизации оценки и анализа параметров перспективных эколого-безопасных технологий. Минск: РИВШ, 2017. 264 с.

References

1. National Statistical Committee of the Republic of Belarus [Electronic resource]. Available at: <http://www.belstat.gov.by/> (accessed 08/09/2017).
2. *Nauka i innovatsionnaya deyatel'nost' v Respublike Belarus'* [Science and innovation activities in the Republic of Belarus] [Electronic resource]: Minsk [b. and.], 2015. Available at: http://www.scienceportal.org.by/upload/2015/July/SI_in_Belarus_2015.pdf (accessed 08/09/2017).
3. Rybak V. A., Akhmad Shokr, Hryb A. D. *Nauchno-metodicheskiye osnovy i programmnyye sredstva avtomatizatsii otsenki i analiza parametrov perspektivnykh ekologo-bezopasnykh tekhnologiy* [Scientific and methodological foundations and software for automating the assessment and analysis of parameters of promising environmental-safe technologies]. Minsk, RIVSH Publ., 2017. 264 p.

Информация об авторах

Гриб Анна Дмитриевна – ученый секретарь. РУП «Центральный научно-исследовательский институт комплексного использования водных ресурсов» (220086, г. Минск, ул. Славинского, 1, корп. 2, Республика Беларусь). E-mail: hannahryb@mail.ru

Рыбак Виктор Александрович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой программного обеспечения сетей телекоммуникаций. Белорусская государственная академия связи (220013, г. Минск, ул. П. Бровки, 14, Республика Беларусь). E-mail: 6774338@tut.by

Information about the authors

Hryb Anna Dmitriyevna – Scientific Secretary. RUE “Central Research Institute for Complex Use of Water Resources” (1/2, Slavinskogo str., 220086, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: hannahryb@mail.ru

Rybak Viktor Aleksandrovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Telecommunications Networks Software Department. Belarusian State Academy of Telecommunications (14, P. Brovki str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: 6774338@tut.by

Поступила 29.12.2018

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ	5
Андрижиевский А. А., Лукашевич А. Г. Анализ влияния чистоты обработки и условий сопряжения поверхностей теплообмена на эффективность процесса теплопереноса.....	5
Андрижиевский А. А., Трифонов А. Г., Карпович Л. С. Имитационное моделирование структуры и динамических параметров парожидкостного потока в контуре с естественной циркуляцией системы пассивного отвода остаточного тепловыделения АЭС.....	10
Володин В. И. Оптимизация испарителей аэротермальных тепловых насосов.....	15
Климош Ю. А., Баранцева С. Е., Курило И. И., Гундилович Н. Н., Кулешов С. Н. Магматические породы Беларуси – тугоплавкий наполнитель разделительных покрытий для кокильного литья алюминиевых сплавов.....	23
Каюшников С. Н., Люштык Ю. А., Шашок Ж. С., Усс Е. П., Кротова О. А. Свойства шинных эластомерных композиций с кремнекислотными наполнителями.....	30
Шашок Ж. С., Прокопчук Н. Р., Усс Е. П., Свиницкий А. И., Николаева О. С., Хада-тович А. В., Крауклис А. В., Жданок В. А. Исследование влияния наноструктурированных углеродных материалов на свойства резинокордных систем.....	35
Усс Е. П., Шашок Ж. С., Касперович А. В., Кротова О. А. Эксплуатационные свойства резин, модифицированных в олигомерных средах.....	41
Усс Е. П., Шашок Ж. С., Кротова О. А. Свойства эластомерных композиций со стабилизирующими добавками.....	47
Шашок Ж. С., Перфильева С. А., Прокопчук Н. Р., Усс Е. П., Юсевич А. И., Трусов К. И. Повысители клейкости на основе нефтеполимерных смол в резиновых смесях (обзор)	53
Карпович О. И., Наркевич А. Л., Калинка А. Н. Оценка формуемости материалов на основе металлсодержащих полимерных отходов.....	70
Дубоделова Е. В., Шпак С. И., Письменский П. И., Соловьева Т. В. Термомеханическая масса из щепы с использованием в композиции древесины лиственных пород.....	74
Шичкова Т. А., Савчук Г. К., Летко А. К. Микроструктура и физические свойства диэлектриков на основе перовскитов типа $A(R_{0,5}B_{0,5})O_3$	81
Грушова Е. И., Близнецов Г. Д., Горошко М. А., Станько М. В. Влияние добавки пентаэритрита на свойства нефтяного битумного вяжущего.....	86
Прокопчук Н. Р., Кондратенко Г. Г., Прищепенко Д. В., Машель В. В. Модификация нановолокон хитозана солями металлов и изучение их антибактериальных свойств.....	90
Плескунов И. В., Прокопчук Н. Р., Сырков А. Г., Кабиров В. Р. Водоотталкивающие свойства порошка меди, модифицированного аммониевыми соединениями, при длительном взаимодействии с насыщенными парами воды.....	98
Вайтехович П. Е. Анализ исследования процессов измельчения и измельчающих агрегатов на кафедре машин и аппаратов химических и силикатных производств.....	106
Вайтехович П. Е., Хвесько Г. М., Боровский Д. Н., Семененко Д. В. Определение основных параметров эффективного планетарного смесителя.....	114
Юсевич А. И., Осипенок Е. М., Трусов К. И. Синтез и свойства 2-замещенных имидазолинов на основе метиловых эфиров жирных кислот.....	120
Матыс В. Г., Ашуйко В. А., Новикова Л. Н. Конверсионные покрытия на цинке, полученные из молибдат-фосфатных растворов с добавками ионов переходных металлов.....	127
Никитенко А. Н., Скаковский Е. Д., Ламоткин С. А., Сербин И. С., Стрибуть А. В. Исследование растительных масел и их купажей методом ЯМР-спектроскопии.....	137
Чинова Е. А., Шевченко С. В., Клындюк А. И. Газочувствительные свойства слоистых феррокупратов лантана (иттрия) – бария.....	146
Мечай А. А., Барановская Е. И., Климош Ю. А., Ковалёнок М. П. Влияние состава сульфоминеральных добавок на структуру и свойства автоклавного ячеистого бетона.....	155
Панасюгин А. С., Цыганов А. Р., Машерова Н. П., Григорьев С. В. Особенности формирования пористой структуры интеркалированных ферроцианидов кобальта.....	166
Мартинкевич А. А., Глоба А. И., Прокопчук Н. Р., Воробьева Т. Н., Крутько Э. Т. Разработка полиимидных композиций для функциональных покрытий.....	176

БИОТЕХНОЛОГИИ.....	183
Горových О. Г., Саевич К. Ф., Альжанов Б. А. Использование волосков окологветника початков рогоза для очистки водных объектов от нефтяных загрязнений	183
Бутарева Д. А., Дивина Ю. С., Игнатенко А. В. Восстановление метиленового синего протопластами и клетками бактерий	193
Чубіс П. А., Коваль В. В., Нікалайчык І. У. Даследаванне механізму ўзаемадзеяння часцінак гідралізаванага ў працэсе сульфатнай варкі поліакрыланітрылу з цэлюлознымі валокнамі	198
ГЕОЭКОЛОГИЯ.....	204
Еловик В. Л. Методика расчета и анализа режимов работы насосных агрегатов, оборудованных регулируемым электроприводом	204
Гриб А. Д., Рыбак В. А. Эколого-экономическая оценка молочного производства	214

CONTENTS

CHEMICAL ENGINEERING	5
Andrizhievsky A. A., Lukashevich A. G. Analysis of influence of purity processing and conditions on heat transfer surfaces coupling efficiency of heat transfer	5
Andrizhievsky A. A., Trifonov A. G., Kulik L. S. Imitating modelling of structure and dynamic parameters of the steam liquid stream in the contour with natural circulation of passive tap of the residual thermal emission npp.....	10
Volodin V. I. Optimization of evaporators of aerothermal heat pumps.....	15
Klimosh Yu. A., Barantseva S. E., Kurilo I. I., Gundilovich N. N., Kuleshov S. N. Igneous rocks of Belarus – refractory filler of separating coatings for aluminum alloys chill casting	23
Kayushnikov S. N., Lyushtyk Yu. A., Shashok Zh. S., Uss E. P., Krotova O. A. Properties of tire elastomeric compositions with silica fillers.....	30
Shashok Zh. S., Prokopchuk N. R., Uss E. P., Svintsitsky A. I., Nikolaeva O. S., Khadatovich A. V., Krauklis A. V., Zhdanok V. A. Research of influence of nanostructured carbon materials on properties of rubber-cord systems.....	35
Uss E. P., Shashok Zh. S., Kasperovich A. V., Krotova O. A. Performance properties of rubber modified in oligomer media.....	41
Uss E. P., Shashok Zh. S., Krotova O. A. Properties of elastomeric compositions with stabilizing additives.....	47
Shashok Zh. S., Perfilieva S. A., Prokopchuk N. R., Uss E. P., Yusevich A. I., Trusau K. I. Tack promoters based on petroleum polymer resins in rubber mixtures (review).....	53
Karpovich O. I., Narkevich A. L., Kalinka A. N. Evaluation of formability of materials based on metal-containing polymeric wastes.....	70
Dubodelova E. V., Shpak S. I., Pis'menskiy P. I., Solov'yeva T. V. Thermomechanical mass from a chip with use in the composition of wood of large breeds	74
Shitchkova T. A., Sauchuk G. K., Letko A. K. Microstructure and physical properties of dielectrics on the basis of perovskites of type $A(R_{0.5}B_{0.5})O_3$	81
Grushova E. I., Bliznetsov G. D., Haroshka M. A., Stan'ko M. V. The effect of addition of pentaerythritol on the properties of oil bitumen binder.....	86
Prokopchuk N. R., Kondratenko G. G., Prishchepenko D. V., Mashel V. V. Modification of chitosan nanofibers by metal salts	90
Pleskunov I. V., Prokopchuk N. R., Syrkov A. G., Kabirov V. R. Water-repellent properties of copper powder modified by ammonium compounds during long-term treatment with saturated water vapor	98
Vaytekhovich P. Ye. Analysis of the research of the processes of crushing and crushing units in the department of machines and devices of chemical and silicate production.....	106
Vaytekhovich P. Ye., Khves'ko G. M., Borovskiy D. N., Semenenko D. V. Determination of basic parameters of effective planetary mixer	114
Usevich A. I., Asipionak K. M., Trusau K. I. Synthesis and properties of 2-substituted imidazolines based on fatty acid methyl esters.....	120
Matys V. G., Ashuyko V. A., Novikova L. N. Conversion coatings on zinc, prepared from molybdenum-phosphate solutions with additives of transient metals ions.....	127
Nikitenko A. N., Skakovskii E. D., Lamotkin S. A., Serbin I. S., Stribut A. V. Research of the vegetable oils and their mixtures by NMR-spectroscopy	137
Chizhova E. A., Shevchenko S. V., Klyndyuk A. I. Gas-sensitive properties of the layered lanthanum (yttrium) – barium ferrocuprates	146
Mechay A. A., Baranovskaya E. I., Klimash Yu. A., Kovalionok M. P. Impact of sulfo-mineral additives on structure and properties of autoclave aerated concrete.....	155
Panasyugin A. S., Tsyganov A. R., Masherova N. P., Grigor'yev S. V. Features of formation of porous structure intercalated cobalt ferrocyanes.....	166
Martinkevich A. A., Hloba A. I., Prokopchuk N. R., Vorob'yova T. N., Krut'ko E. T. Polyimide compositions for functional coatings	176

BIOTECHNOLOGIES.....	183
Gorovikh O. G., Saevich K. F., Alzhanov B. A. Using the fuzz of the typha perianth to clean water objects from oil pollution.....	183
Butareva D. A., Divina Ya. S., Ignatenko A. V. Reduction of methylene blue by protoplasts and bacterial cells.....	193
Chubis P. A., Koval' V. V., Nikolaychik I. V. Research of the interaction mechanism between particles of hydrolyzed during kraft process polyacrylonitrile with cellulose fibers.....	198
GEOECOLOGY	204
Elovik V. L. Calculation and analyses methodology of the working conditions of pumping units, equipped with adjustable drive.....	204
Hryb A. D., Rybak V. A. Ecological and economic assessment of dairy production.....	214

Редакторы: *Е. И. Гоман, Ю. Д. Нежикова*
Компьютерная верстка *О. А. Солодкевич*
Корректоры: *Е. И. Гоман, Ю. Д. Нежикова*

Подписано в печать 13.08.2019. Формат 60×84¹/₈.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 25,9. Уч.-изд. л. 27,8.
Тираж 100 экз. Заказ 325.

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.