



ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ. ПЕРЕРАБОТКА. ПРИМЕНЕНИЕ. ЭКОЛОГИЯ. («Композит-2025»)

22-24 октября 2025 г.
X МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ



Энгельс 2025

*Посвящается 95-летию
СТТУ имени Гагарина Ю.А.*



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

**Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского
государственного технического университета имени Гагарина Ю.А.**

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ. АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ.
ПЕРЕРАБОТКА. ПРИМЕНЕНИЕ. ЭКОЛОГИЯ.**

Материалы X Международной конференции

«Композит-2025»

22 – 24 октября 2025 г.

Энгельс 2025

УДК 678:677:621:544:5:3:001:004

ББК 2:3:6/8

Редакционная коллегия:

доктор технических наук, профессор Т.П. Устинова (отв. редактор)

доктор технических наук, доцент Е.В. Бычкова (зам. отв. редактора)

кандидат технических наук, доцент Н.В. Борисова (секретарь)

кандидат технических наук, доцент Н.Л. Левкина

доктор технических наук, профессор Н.Д. Соловьева

П27 Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология. Материалы Международной конференции «Композит-2025». Энгельс, 22-24 октября 2025 года. – Энгельс: Из-во ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2025. – 323 с.

ISBN 978–5–6049266–0–4

Сборник содержит публикации по фундаментальным и прикладным исследованиям в области полимеров и полимерматричных композитов различного функционального назначения, по вопросам разработки инновационных технологий и технических решений, обеспечивающих создание композиционных материалов с повышенными эксплуатационными свойствами на основе неорганических и органических полимеров. В сборнике представлены статьи по использованию химических и электрохимических методов совершенствования функциональных свойств материалов и гальванических покрытий, изучению кинетики и механизмов процессов их получения, а также результаты исследований в области решения экологических проблем, технической безопасности и рециклингу отходов полимерных материалов. Завершается сборник блоком сообщений по актуальным вопросам высшего образования, а также социально-экономическим вопросам развития региона.

Сборник предназначен для студентов и аспирантов высших учебных заведений, научных и инженерно-технических работников различных отраслей науки, техники и промышленности, специализирующихся в области создания полимерных композитов, их переработки и применения.

УДК 678:677:621:544:5:3:001:004

ББК 2:3:6/8

Статьи публикуются в авторской редакции

ISBN 978–5–6049266–0–4

© ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2025

Содержание

| | |
|---|-----------|
| Секция 1. Фундаментальные и прикладные исследования в области создания полимеров и композитов функционального назначения | 8 |
| <u>Аль Кхдер Х.А., Бесшапошникова В.И.</u> Разработка структуры и исследование свойств пакетов материалов мягкой бронезащиты | 8 |
| <u>Богданова В.В., Кобец О.И., Перевозникова А.Б.</u> Огнестойкость вспениваемых композитов в зависимости от физико-химических свойств термопластичного связующего и газо-коксообразующей системы | 11 |
| <u>Вассоф С.А., Бесшапошникова В.И., Калганова С.Г.</u> Разработка структуры и исследование свойств хлопко-aramидных тканей для спецодежды | 14 |
| <u>Вилачева Ю.Ю., Кудринская О.В., Асташкина О.В., Христофоров Д.Е.</u> Разработка углеродных волокнистых сорбентов, модифицированных наночастицами, и исследование их пористой структуры | 17 |
| <u>Дианкина Н.В., Ширшова Е.П.</u> Антифрикционные композиты на основе рециклированного углепластика: от отходов к функциональным материалам | 20 |
| <u>Дмитриев О.С., Маренков Н.Ю.</u> Математическое моделирование процесса отверждения изделий из полимерных композитов с сотовым наполнителем в автоклаве | 23 |
| <u>Колесников А.П., Бычкова Е.В.</u> Оценка сорбционно-десорбционных свойств полимерных сорбентов для определения легколетучих соединений в воздухе | 25 |
| <u>Лысенко В.А., Крисковец М.В.</u> Разработка и исследование углеродных волокон с низким удельным объемным электрическим сопротивлением на основе полиоксадиазола | 30 |
| <u>Любибогов А.А., Хамзина Д.А., Борисов С.В., Ваниев М.А.</u> Растворы фосфатов меди и аммония как антипиренирующие агенты для эпоксидных олигомеров | 33 |
| <u>Масталыгина Е.Е., Пантюхов П.В., Попов А.А.</u> Ускорение биodeградации при создании полимерных смесей и композитов | 36 |
| <u>Мостовой А.С., Щербаков А.С., Свиткина В.В., Бекешев А.З.</u> Исследование структуры и свойств пожаробезопасных вспененных эпоксидных композитов, модифицированных кирпичной пылью | 39 |
| <u>Мостовой А.С., Щербаков А.С., Свиткина В.В., Бекешев А.З.</u> Эпоксидные композиты на основе функционализированных аминокислотной кислотой алюмосиликатных микросфер: комплексное повышение прочности, термостойкости и экологической эффективности | 43 |
| <u>Нургазина А.С., Плакунова Е.В.</u> Исследование свойств эпоксидных композитов наполненных никельсодержащим шламом | 47 |
| <u>Полетаева А. Н., Капитанчук С. Е., Соловьева Д. Р.</u> Получение и исследование свойств композиционных материалов для упаковки колбасных изделий | 51 |
| <u>Прокофьев И. Г., Коваленко Г. М.</u> Поверхностные свойства полиэтиленовых огнестойких пленок, модифицированных различными антипиренами в виде мастербатчей и фторэластомером | 55 |
| <u>Сапронова Т.В., Бесшапошникова В.И.</u> Огнезащитная модификация шерстяных тканей для спецодежды металлургов | 58 |
| <u>Симбирцев Я.М., Борисова Н. В., Бычкова Е.В.</u> Сравнительный анализ галогенсодержащих полимерных покрытий для обеспечения антикоррозионной безопасности газопроводов | 61 |
| <u>Трифорова И.П., Подшивалова И.М., Бурмистров В.А.</u> Получение и свойства биоразлагаемых композитных пленок поликапролактон-модифицированный крахмал | 67 |

| | |
|--|-----|
| Усачева М.Н., Вилкова С.А., Борисова Н.В. Мембранные ткани: свойства, качество, соответствие | 70 |
| Черемухина И.В. Багров А.В., Лазарева Е.Н., Черемухин В.А, Коваленко Е.А. Полимерные композиционные материалы на основе многокомпонентного связующего | 77 |
| Шуклин С.Г., Серебрянникова М.Э., Дрямина М.П. Разработка трудногорючего стеклопластика | 81 |
| Шуклин С.Г., Хамидуллина А.Р., Дрямина М.П. Разработка стеклопластика на основе вспучивающихся композиций | 83 |
| Секция 2. Приоритетные технологии, структура и свойства композиционных материалов на основе органических и неорганических полимеров | 85 |
| Алейникова Т.П., Селезнев А.А., Сафронов С.А., Навроцкий В.А. Композиционные материалы на основе полиэтиленов | 85 |
| Борисова Н.В., Волкова С.Е., Устинова Т.П. Исследование твёрдофазных растворов на основе ε -капролактама и полиакрилонитрильных волокнистых материалов | 87 |
| Вафина А.Р., Зенитова Л.А. Остеопластические материалы на основе кремнийорганических соединений на примере силикоанового каучука марки СКТН-Г и Аэросила-100 | 94 |
| Воронина Н.А., Гладунова О.И. Влияние ультрафиолетового излучения на деградацию поверхности сверхвысокомолекулярных полиэтиленовых волокон | 98 |
| Готлиб Е.М., Дутова В.С., Гимранова А.Р., Валеева А.Р. Цеолит содержащие наполнители эпоксидных полимеров | 101 |
| Жуков В.А., Магрицкий А.С., Разина Г.М. Модифицирование полимерного заполнителя с полыми стеклянными микросферами для улучшения удельных прочностных характеристик трёхслойных композитных конструкций | 104 |
| Зубова Н.Г., Устинова Т.П. Изучение стойкости эпоксипластов на основе технических нитей, модифицированных органосиланами, к действию химически активных реагентов | 108 |
| Кузнецов В.С., Сулхаев С.Т., Макарова А.Д., Гороховский А.В., Гоффман В.Г. Синтез гидрида титана для электродов накопителей энергии | 111 |
| Левкина Н.Л., Леонов Д.В., Устинова Т.П. Исследование эффективности применения окисленного графита для модификации полиамида-6 на стадии его синтеза | 114 |
| Лысенко В.А., Крисковец М.В., Яковлев С.А. Системное проектирование углеродных волокон на основе поливинилового спирта | 120 |
| Магрицкий А.С., Шогенов В.А., Авцынова И.В., Глазков А.А. Влияние использования флотации стеклянных полых микросфер при изготовлении сферопластиков аэрокосмического назначения на их физико-механические и реологические характеристики | 123 |
| Мазилов Р.А., Панов Ю.Т., Магрицкий А.С., Сеницын А.Ю. Исследования в области высокопрочных композиционных материалов с использованием связующих на основе полимочевины и полиуретана | 127 |
| Сафонов А.В., Дутова В.С., Готлиб Е.М., Рахматуллина А.П. Влияние свойств эпоксидных смол на адгезионные и технологические характеристики отвержденных полимеров на их основе | 131 |
| Тураев Т.А., Тронеv Н.С., Кардаш М.М., Терин Д.В. Особенности структуры и свойств ионообменных мембран «Поликон» при предварительной плазменной обработке волокон и форсированной поликонденсации в присутствии ультрадисперсного наполнителя | 134 |

| | |
|--|-----|
| <u>Хамзина Д.А., Борисов С.В.</u> Влияние термопластичного полиуретана на структурообразование и механические свойства эпоксидных композитов | 137 |
| <u>Хапёрских С.А., Головина Е.А.</u> Влияние эластомера на шероховатость слоев древесно-волокнутого композита | 141 |
| <u>Христофорова И.А., Смирнов Е.А.</u> Особенности получения композитов на основе поливинилхлорида марки С70 и отходов вспененного полистирола | 145 |
| <u>Черепанова В.А., Широкова Е.С., Гринченко А.И.</u> Получение смесового термоэластопласта на основе бутадиен-нитрильного каучука и поливинилиденфторида | 148 |
| <u>Щегольков А.В., Малинкина В.О., Комаров А.В.</u> Разработка интеллектуального полимерного композита на основе гибридного наполнителя с управляемым сопротивлением | 151 |
| <u>Щегольков А.В., Ельцова В.А., Щегольков А.В., Ельцов Я.В.</u> Тензометрические преобразователи с повышенной чувствительностью на основе наномодифицированных композитов | 155 |
| <i>Секция 3. Современные технологии и разработка новых электрохимических покрытий</i> | 158 |
| Алфёров А.А., Брудник С.В., <u>Кочнева А.К.</u>, Яковлева Е.В., Яковлев А.В. Модификация электрохимически синтезированного оксида графена азотсодержащими соединениями | 158 |
| <u>Глухова С.А., Гоц А. А., Гоц И.Ю.</u> Электролизное борирование как метод повышения износостойкости хирургических инструментов | 161 |
| <u>Доронин И.А., Мурычев Г.А., Гоц И.Ю.</u> Оценка энергетических свойств поверхности алюминиевого сплава АМг2М при анодном оксидировании с последующим окрашиванием и уплотнением | 164 |
| Киреев С.Ю., <u>Поляков В.Н.</u>, Комиссаров А.В., Мельзитдинов Р.Р. Влияние блескообразующих и выравнивающих добавок на распределение медных осадков в полимерных композитных материалах для печатных плат | 168 |
| Киреев С.Ю., <u>Янгуразова А.З.</u> Кинетика электроосаждения сплава олово-цинк из щелочного электролита | 171 |
| Киреев С.Ю., Штепа В.Н., Шинкевич К.С, Крылов В.А., Камардина Н.В., <u>Маркина М.А.</u>, Балыбердин А. Обзор технологий синтеза феррата бария | 174 |
| Киреев С.Ю., <u>Янгуразова А.З.</u>, Киреева С.Н., Балыбердин А.С. Электроосаждение покрытий сплавом олово-цинк в различных режимах электролиза | 178 |
| Киреев С.Ю., Киреева С.Н., <u>Синенкова С.Р.</u>, Балыбердин А.С. Электроосаждение композиционных покрытий кобальт-карбид вольфрама и никель-карбид вольфрама в различных режимах электролиза | 181 |
| <u>Кобылко Д.А., Соловьева Н.Д.</u> Влияние состава электролита-суспензии, способа перемешивания на свойства композиционного электрохимического покрытия на основе никеля | 184 |
| <u>Мурыгина Е.Р., Кондрашов С. Г., Соловьёва Н.Д.</u> Индуцированное соосаждение сплава никель-молибден из кислого сульфатно-хлоридного электролита | 188 |
| <u>Панкратов И.С., Соловьева Н.Д., Ялымова Т.Ю.</u> Влияние изменения концентрации хрома в рабочем составе электролита при совместном осаждении цинка и хрома на коррозионную стойкость покрытия | 192 |
| <u>Пузаков А.В., Телегин С.В., Гоц И.Ю.</u> Адгезионное поведение полимерно-порошкового покрытия в зависимости от толщины и вида подслоя | 196 |

| | |
|--|-----|
| Целуйкин В.Н., Трибис А.И., Тихонов Д.А. Электрохимическое осаждение и свойства композиционных никелевых покрытий с углеродными нанотрубками | 199 |
| Секция 4. Техническая безопасность и экологические проблемы. Рециклинг отходов | 203 |
| Бондаренко К.А., Политаева Н.А., Вельможина К.А., Шинкевич П.С. Современные подходы к очистке воды от микропластика с использованием полимерных материалов | 203 |
| Васильева Л.Ю., Политаева Н.А. Методы переработки пластиковых отходов. Современные подходы и приоритеты на будущее | 206 |
| Голов Д. А., Ольшанская Л. Н. Магнитосорбент на основе хитозана для очистки сточных вод от анионных ПАВ | 209 |
| Горячкин П.Д., Щербина Н.А., Бычкова Е.В. Свойства полимерного композиционного материала на основе термореактивной матрицы и переработанного фосфогипса | 216 |
| Ким В.С., Староконь И.В. Изучение локальных видов коррозии с целью обеспечения безопасной эксплуатации нефтепроводов | 220 |
| Ким М.А., Уткина И.Ю. Анализ свойств аустенитно-ферритных сталей, используемых для оборудования в химической промышленности | 224 |
| Киреев С.Ю., Штепа В.Н., Шинкевич К.С., Крылов В.А. Применение лабораторного генератора ферратов для удаления микропластика из водных сред | 227 |
| Лазарева Е.Н., Ольшанская Л.Н., Жилина Е.В., Черемухина И.В., Липатова Е.К., Черемухин В.А., Лазарев Д.А. Обеспечение и повышение безопасности персонала предприятий при возникновении возгораний | 231 |
| Маркина М.А., Киреев С.Ю., Камардина Н.В., Балыбердин А.С. Лабораторный генератор ферратов для малообъемных экспериментов | 234 |
| Ольшанская Л.Н., Лазарева Е.Н. Извлечение гидроксида никеля из гальваношламов для изготовления оксидно-никелевого электрода | 238 |
| Петров И. Е., Христофорова И. А. Проблема утилизации и вторичного использования пенопластов | 242 |
| Петрова Д.А. Переработка текстильного полиакрилонитрила | 245 |
| Саклакова Е.В., Некрытов П.С., Асташкина О.В. Необрастающие покрытия: от токсичной защиты к экологичным решениям | 248 |
| Сипин О.Д., Панов Ю.Т., Потапочкина А.Ю., Носков А.В. Рециклинг отходов производства изделий из полиизоцианурата | 251 |
| Трущелев А.В., Бычкова Е.В., Щербина Н.А. Пленочные композиты на основе биоразлагаемых полимеров и отходов производств | 254 |
| Шеркузиев Д.Ш., Хамдамова З.Ш., Хамдамов Д.М. Фитотоксическое воздействие сульфат-ионов в промышленных сточных водах и современные технологии их снижения | 257 |
| Шерматов А.Х., Шеркузиев Д.Ш. Получение фосфорных удобрений из промышленных вторичных кислот и их физико-химический анализ | 260 |
| Щербакова Н.Н., Сержантов В.Г. Глауконитовые и стеклянные наполнители для создания впитывающего материала с бактерицидными свойствами | 262 |

| | |
|--|-----|
| Секция 5. Современные проблемы и перспективы развития в образовании, управлении, экономике | 267 |
| Александров М.И., Иващенко М.А., <u>Серебряков А.В.</u> Некоторые аспекты преподавания раздела «линейное программирование» в техническом университете | 267 |
| <u>Дикун Н.А.</u>, Ермакова М.Л., Забудькова И.В. Повышение эффективности трудоустройства выпускников ВУЗа | 269 |
| <u>Епифанова Е.В.</u>, Зражевская Е.О. Выявление показателей, характеризующих качество образовательного процесса, его результаты и методы их измерения | 273 |
| Епифанова Н. Н. Коллективная деятельность и становление личности | 277 |
| <u>Ермакова М.Л.</u>, Дикун Н.А., Забудькова И.В. Сохранение трудовых кадров в регионе | 280 |
| <u>Забудькова И.В.</u>, Ермакова М.Л., Дикун Н.А. Развитие складской логистики как инфраструктурный фактор роста национальной экономики | 283 |
| <u>Зражевская Е.О.</u>, Семенова Т.В. Миграционная политика РФ: изменения в законодательстве как требование времени | 287 |
| Зражевская Е.О., <u>Семенова Т.В.</u> Социальные риски и вызовы миграционных процессов в России на современном этапе | 294 |
| <u>Никитич Т.О.</u>, Жилина Е.В. Защита информации на цифровых образовательных платформах | 301 |
| <u>Оськин М.А.</u>, Серебряков А.В. Изгиб круглой мембраны при ограничениях на прогибы. Метод локальных вариаций | 305 |
| <u>Петров В.И.</u>, Щербина Н.А., Вилянский А.М. Роль химических знаний в профилировании выпускника | 308 |
| Рыбников В.В. Перспективные полимерные композиционные материалы в спортивном инвентаре: экологичность и эффективность | 312 |
| <u>Рябов К.А.</u>, Серебряков А.В., Нагар Ю.Н. Итерационный метод решения матричной игры. Решение задачи линейного программирования путём сведения к эквивалентной матричной игре | 315 |
| <u>Стекольников М.В.</u>, Челышева И.А., Милованова Л.Р. Расширение базового набора деталей развивающего конструктора «полиэдр» | 318 |

УДК 677.074

**РАЗРАБОТКА СТРУКТУРЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПАКЕТОВ
МАТЕРИАЛОВ МЯГКОЙ БРОНЕЗАЩИТЫ**

Аль Кхдер Х.А., Бесшапошникова В.И.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Российский государственный университет
им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)», г. Москва, Россия

Аннотация. В работе представлены результаты исследования влияния структуры и влажности бронепакетов из арамидных тканей на их защитные функции. Установлено, что бронепакеты из 35 слоев ткани арт. KB125CM обеспечивают уровень защиты С, а ткань арт. KB165П обеспечивает требуемый уровень защиты в бронепакетах из 40 слоев ткани, как в сухом состоянии, так и с влажностью $80\pm 2\%$.

Ключевые слова: арамидные ткани, бронепакеты, структура, свойства

**DEVELOPMENT OF THE STRUCTURE AND RESEARCH
OF THE PROPERTIES OF SOFT ARMOR PROTECTION
MATERIAL PACKAGES**

Al Khder Kh.A., Besshaposhnikova V.I.

The Kosygin State University of Russia, Moscow, Russia

Abstract: This paper presents the results of a study examining the impact of the structure and moisture content of aramid armor packages on their protective performance. It was found that armor packages made of 35 layers of KV125SM fabric provide protection level C, while KV165P fabric provides the required level of protection in armor packages made of 40 layers of fabric, both in a dry state and with a moisture content of $80\pm 2\%$.

Keywords: aramid fabrics, armor packages, structure, properties.

Арамидные ткани являются незаменимыми и востребованными в различных областях экономики, в том числе, в производстве бронепакетов для защиты военнослужащих общевойскового боя от холодного оружия. Однако, анализ литературных данных [1-3] позволил выявить тенденцию к снижению поверхностной плотности тканей при формировании структуры мягкой текстильной брони. В этом случае количество слоев увеличивается, и каждый слой принимает участие в рассеянии ударной волны и режущей нагрузки. Поэтому для формирования структуры бронепакетов выбрали арамидные ткани поверхностной плотности не более 135 г/м^2 (табл. 1). Разнообразие структуры бронепакетов достигали за счет варьирования количеством слоев тканей. Испытания на стойкость к воздействию холодного оружия оценивали длиной выхода (h , мм) падающего клинка штыка за

тыльную сторону бронепакета (ГОСТ Р 55623-2013) и усилием сквозного прорезания ($P_{\text{прорез}}$) бронепакета (ГОСТ 13996-2023).

Результаты исследований показали (табл. 1), что с увеличением количества слоев арамидных тканей до 30-40, сопротивление прорезанию штыком возрастает. Наибольшей устойчивостью к сквозному прорезанию штыком обладают бронепакеты из ткани арт. KB125CM из нитей AuTx. При взаимодействии штыка с бронепакетом наблюдается поперечное сжатие материалов, вследствие чего волокна деформируются и пакет прогибается ($L_{\text{прогиб}}$). Однако из-за переплетения нитей в ткани и трения-сцепления между ними, пакет тканей сопротивляется сжатию, о чем свидетельствует уменьшение прироста величины прогиба образцов, при увеличении количества слоев до 40. При достаточно высоком уровне сжимающих деформаций происходит резкое увеличение жесткости материала из-за того, что поры и пустоты между волокнами в ткани исчезли, и пакет материалов приобретает достаточно плотную структуру, которая оказывает значительно большее сопротивление деформированию, и лезвие штыка, продвигаясь вниз сквозь пакет тканей, разрезает нити.

Увлажнение тканей бронепакетов до $80 \pm 2\%$ приводит к снижению на 18-25% сопротивление пакетов материалов сквозному прорезанию. Вследствие уменьшения скорости распространения продольных волн в нитях, содержащих воду [1], деформация тканей ($L_{\text{прогиб}}$) в бронепакетах возрастает на 25-35%, по сравнению с сухим образцом, и уменьшается на 35-40% с увеличением количества слоев бронепакета.

Важной характеристикой баллистической стойкости является показатель глубины пробития бронезащиты падающим штык-ножом с энергией удара 49 ± 1 Дж. В соответствии с ГОСТ 34286-2017, если наконечник лезвия выходит за бронезащиту не более чем на 5 мм, то считается, что бронеодежда обеспечивает класс защиты С, и её можно рекомендовать к применению в качестве бронезащиты военнослужащих.

Результаты исследований показали (табл. 1), что при числе слоев 30 и влажности тканей $8 \pm 2\%$, длина выхода падающего клинка штыка за тыльную сторону бронепакета (h) не превышает 5 мм и составляет 4,2-5 мм. Однако в пакетах с влажностью тканей $80 \pm 2\%$ этот показатель возрастает в 2-3 раза и составляет 9,4-15,1 мм, что не позволяет рекомендовать эти материалы в качестве бронезащиты военнослужащих.

Таблица 1 – Данные устойчивости тканей и пакетов бронезащиты к механическим воздействиям прорезания и пробития штыком

| Характеристика пакета | n, шт | δ , мм | Ms_2 , г/м ² | $P_{\text{прорез}}$, Н | | $L_{\text{прогиб}}$, мм | | h , мм | |
|--|-------|---------------|---------------------------|-------------------------|---------|--------------------------|---------|----------|---------|
| | | | | сухой | влажный | сухой | влажный | сухой | влажный |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Ткань арт. KB165П, нить 29,4 текс Руслан, полотняное, ВО | 1 | 0,36 | 135 | 24,6 | 18,5 | 6,51 | 8,78 | 100,1 | 120 |
| | 5 | 1,8 | 675 | 49,3 | 37,2 | 6,09 | 8,23 | 58,1 | 77,5 |
| | 10 | 3,61 | 1350 | 90,7 | 71,8 | 5,75 | 7,99 | 37,4 | 59,0 |
| | 15 | 5,42 | 2026 | 130,2 | 109,9 | 5,22 | 7,52 | 26,9 | 44,6 |
| | 20 | 7,22 | 2801 | 215,3 | 165,4 | 4,70 | 7,14 | 11,1 | 23,5 |
| | 25 | 9,02 | 3476 | 261,7 | 221,5 | 4,32 | 6,62 | 6,6 | 19,3 |
| | 30 | 10,8 | 4052 | 308,4 | 250,4 | 3,99 | 6,17 | 4,2 | 9,4 |

| Характеристика пакета | n, шт | δ , мм | M_s , г/м ² | $P_{\text{прорез}}$, Н | | $L_{\text{прогиб}}$, мм | | h , мм | |
|---|-------|---------------|--------------------------|-------------------------|---------|--------------------------|---------|----------|---------|
| | | | | сухой | влажный | сухой | влажный | сухой | влажный |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| | 35 | 11,58 | 4442,5 | 356,2 | 325,6 | 3,68 | 5,5 | 4,0 | 6,8 |
| | 40 | 13,61 | 5226 | 435,5 | 406,2 | 3,3 | 5,2 | 3,1 | 4,2 |
| Ткань арт. KB125CM, нить 29,4текс AuTx, саржа 2/2, ВО | 1 | 0,23 | 125 | 26,1 | 17,6 | 5,72 | 8,64 | 90,5 | 103,0 |
| | 5 | 1,15 | 625 | 45,7 | 34,9 | 5,48 | 8,33 | 48,4 | 67,3 |
| | 10 | 2,3 | 1250 | 88,4 | 74,5 | 5,13 | 8,09 | 41,7 | 53,0 |
| | 15 | 3,46 | 1875 | 144,6 | 123,3 | 4,89 | 7,71 | 29,9 | 47,6 |
| | 20 | 4,61 | 2500 | 232,5 | 204,5 | 4,41 | 7,58 | 10,2 | 24,7 |
| | 25 | 5,77 | 3125 | 279,4 | 249,8 | 4,02 | 7,26 | 8,2 | 17,13 |
| | 30 | 6,93 | 3750 | 315,3 | 271,3 | 3,77 | 6,80 | 4,9 | 11,1 |
| | 35 | 8,07 | 4369 | 449,2 | 392,5 | 4,32 | 6,62 | 1,8 | 4,9 |
| | 40 | 9,26 | 4910 | 501,1 | 470,4 | 3,99 | 6,17 | 0,5 | 3,2 |

Примечания: n – количество слоев; δ – толщина тканей и пакетов материалов; M_s – поверхностная плотность образцов; $P_{\text{прорез}}$ – усилие сквозного прорезания; $L_{\text{прогиб}}$ – деформация, прогиб проб; h – длина выхода клинка штыка за тыльную сторону бронепакета; влажность сухого – $8\pm 2\%$, влажного – $80\pm 2\%$.

Увеличение количества слоев ткани арт. KB165П из нитей Руслан до 40, обеспечивает бронепакетам класс защиты С. Длина выхода клинка штыка за тыльную сторону бронепакета в сухом состоянии составляет 3,1 мм, во влажном 4,2 мм, что позволяет рекомендовать эти материалы в качестве бронезащиты военнослужащих.

Бронепакет из ткани арт. KB125CM, нить AuTx, обеспечивает требуемый уровень защиты уже при 35 слоях. Длина выхода клинка штыка за тыльную сторону бронепакета в сухом состоянии составляет 1,8 мм, во влажном 4,9 мм, что обеспечивает класс защиты С, и позволяет рекомендовать эти материалы в качестве бронезащиты военнослужащих. При этом поверхностная плотность бронепакета из нитей AuTx на 857 г легче, по сравнению с бронепакетом из ткани арт. KB165П из нитей Руслан. Это открывает перспективы широкого применения бронепакетов из нитей AuTx в производстве бронезащиты военнослужащих.

Установлена зависимость длины выхода падающего клинка штыка за тыльную сторону бронепакета от его толщины и поверхностной плотности, которая носит экспоненциальный характер вида:

$$y = a \cdot e^{b \cdot x}$$

где y – длина выхода падающего клинка штыка за тыльную сторону бронепакета, мм;

x – толщина бронепакета, мм; $a=88-100$, $b=0,19-0,26$ - коэффициенты, аппроксимации.

Таким образом, в результате исследований разработана структура пакетов материалов, которая обеспечивает уровень защиты С, как в сухом, так и влажном состоянии, что позволяет рекомендовать их в качестве бронезащиты военнослужащих.

Литература

1. Слугин, А.И. Исследование баллистических свойств тканей / А.И.Слугин, О.В. Парфенов, Н.А. Николаева, Б.М. Фомин // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. - 2011. - №4 (333). - С.74-79.

2. Пат. 2337304 RU Ткань и многослойный защитный пакет из неё / В.Ю. Лакунин, И.В. Слугин, М.В. Шаблыгин, Г.Б. Слярова и др.// заявка 2006138897/02 от 07.11.2006, заявитель ОАО «Каменскволокно», опубл. 27.10.2008, бюл. №30.
3. Галиновский, А.Л., Анализ эффективности различных средств индивидуальной бронезащиты / А.Л. Галиновский, В.И. Колпаков, С.Г. Муляр // Электронное научно-техническое издание «Наука и образование». 77-30569/342101. 2012. № 3.
4. ГОСТ Р 55623-2013. Бронеодежда. Методы испытаний.
5. ГОСТ ISO 13996-2023. Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная для защиты от механических воздействий. Метод определения стойкости к проколу.

УДК 547.2:544.03:536.46:691.1:699.81

ОГНЕСТОЙКОСТЬ ВСПЕНИВАЕМЫХ КОМПОЗИТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО СВЯЗУЮЩЕГО И ГАЗО-КОКСООБРАЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ

¹Богданова В.В., ¹Кобец О.И., ²Перевозникова А.Б.

¹Учреждение Белорусского государственного университета
«Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,
г. Минск, Республика Беларусь

²Белорусский государственный университет, г.Минск, Республика Беларусь

Аннотация. На основании исследования физико-химических, термических свойств термовспениваемых композитов на основе двух различных термопластичных полиолефиновых связующих показано, что увеличение огнестойкости композитов возможно при регулировании интервалов плавления связующих и начала термодеструкции *P*-,*N*-содержащей огнезамедлительной системы, а также при оптимальном содержании *P* и *N*, ответственных за механическую прочность и вспенивание термоизолирующего слоя пенококса.

Ключевые слова: термовспениваемые композиты, огнестойкость, связующее, огнезамедлительная система, термические свойства.

FIRE RESISTANCE OF FOAMABLE COMPOSITES DEPENDING ON THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF THE THERMOPLASTIC BINDING AGENT AND GAS-COKE-FORMING SYSTEM

¹Bogdanova V. V., ¹Kobets O. I., ²Perevoznikova A. B.

¹Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus

²Belarusian State University, Minsk, Belarus

Abstract. Based on the study of the physicochemical and thermal properties of thermally foamable composites based on two different thermoplastic polyolefin binders, it was shown that an increase in the fire resistance of composites is possible by regulating the intervals of melting of the binders and the onset of thermal destruction of the *P*-, *N*-containing fire-retardant system, as well as with the optimal content of *P* and *N*, responsible for the mechanical strength and foaming of the thermal insulating layer of foam coke.

Keywords: thermally foamable composites, fire resistance, binder, fire-retardant system, thermal properties.

Полимерные огнезащитные термовспениваемые композиты (ОТВК) в настоящее время применяются в качестве превентивных огнезащитных материалов и изделий для предотвращения распространения горения во время пожара в зданиях и сооружениях. Рецептурные составы ОТВК часто базируются на основе термопластичных полиолефиновых сополимеров или их смесей с эластомерами, придающих композитам на их основе высокую физико-механическую прочность,

адгезионную способность, эластичность, химическую стойкость. Для снижения горючести ОТВК на практике в полимеры вводят антипирены, наиболее эффективными и экологически безопасными среди которых являются фосфор- и/или азотфосфорсодержащие компоненты, а также синергические добавки к ним (например, азот-, металл-, силикатсодержащие соединения) [1]. При этом в рецептурах композитов природа связующего, соотношения компонентов огнезамедлительных смесей часто выбираются эмпирически, что не дает возможности прогнозировать огнестойкость ОТВК при замене в нем одного связующего на другое.

Для определения влияния природы полимерного связующего и соотношений компонентов антипирена (газококсообразующей системы) на огнестойкость ОТВК проведено исследование физико-химических свойств двух разных полиолефиновых термопластичных связующих, а также характеристик горючести, термических свойств композитов на их основе и физико-механических показателей вспененных продуктов их прогрева.

В качестве связующих для получения ОТВК применяли термопластичные многотоннажные сополимеры – этилен-винилацетатный (СЭВА), пропилен-этиленовый (СПЭ). Для улучшения условий формования композитов, снижения температуры размягчения и плавления связующих, увеличения эластичности композитов в их состав вводили эластомер и пластификатор (полиизобутиленовый каучук и хлорпарафин). Образцы ОТВК готовили введением в каждое из расплавленных связующих следующих ингредиентов: ГКС – 25 %, терморасширяющийся графит (ТРГ) и инертный наполнитель (смесь природных металлосиликатов) при суммарном их содержании 35 % [2]. При этом ГКС представляла собой смесь кислото-, газообразующих и карбонизирующихся агентов, таких как дигидрофосфат аммония (ДФА), амин (АМ) и металлокарбонатный минерал (МК) с соотношениями компонентов ДФА : АМ : МК, равным 10 : 5 : 10 (ГКС 1) и 14 : 3,9 : 7,1 (ГКС 2) и различным содержанием Р / N – 10,8 / 10,4 (ГКС 1) и 15,2 / 13,2 (ГКС 2). Испытания горючести композитов на основе СЭВА (ОТВК 1, ОТВК 2) или СПЭ (ОТВК3–ОТВК 4) проводили по ГОСТ 12.1.044 – 89 с определением максимального приращения температуры и потери массы ($\Delta t_{\max} < 60^{\circ}\text{C}$ и $\Delta m < 60\%$) образцов ОТВК размером 1×10 см. Коэффициент вспенивания ОТВК (K_v), механическую прочность (относительную деформацию сжатия, ε , %) пенококса, термические свойства определяли по методикам, описанным ранее [2].

Согласно полученным данным (таблица) ОТВК1 и ОТВК3, содержащие ГКС 1, по горючести не удовлетворяли стандартным условиям по показателю Δt_{\max} ($> 60^{\circ}\text{C}$), в результате чего они отнесены к категории «средневоспламеняемых материалов». Напротив, ОТВК 2 и ОТВК 4, включающие ГКС 2, характеризуются как «трудногорючие», а по физико-механическим свойствам, суммарному тепловыделению и остаточной массе после термолитиза наилучшие результаты получены для ОТВК 2.

Для установления причин различной эффективности ОТВК на основе СЭВА и СПЭ с ГКС1 и ГКС2 в сопоставительном плане изучали физико-химические свойства полимерных связующих и ГКС. Выявлено, что связующее на основе СЭВА по сравнению с СПЭ в условиях термолитиза является более низкоплавким и легкотекучим (интервалы плавления связующих $118\text{--}130^{\circ}\text{C}$ и $125\text{--}160^{\circ}\text{C}$,

коэффициенты текучести расплавов сополимеров – 34 и 20, соответственно). Термодеструкция по результатам комплексного термического анализа (ДСК, ТГ, ДТГ) для СЭВА-содержащего связующего начинается при более низкой температуре (258 °С) в сравнении с СПЭ (287°С), но протекает с меньшим суммарным тепловыделением ($\Sigma Q_{\text{экзо}}$) 13850 против 14039 Дж/г и с более низкой скоростью потери массы (в 2,2 раза). Термолиз ГКС1 и ГКС2 согласно ДСК на начальной стадии (125 °С – 255 °С и 134 °С – 280 °С) протекает в эндотермическом режиме с суммарным теплопоглощением ($\Sigma Q_{\text{эндо}}$) -352 и -394 Дж/г, соответственно, которые перекрываются с интервалами температур плавления исследуемых полимерных связующих СЭВА и СПЭ (118 – 130°С и 125 – 160°С). На ТГ-кривых в данных температурных интервалах для ГКС 1 и ГКС 2 наблюдается максимальная потеря массы (30 и 27,5%), что свидетельствует об интенсивном выделении газообразных продуктов (в основном H_2O и N-содержащих соединений). При этом процесс термодеструкции ГКС1 и ГКС2 с интенсивным газовыделением протекает до начала интенсивной термодеструкции связующих СЭВА и СПЭ. Следовательно, в составе полимерных композитов на начальных стадиях разложения ОТВК обе ГКС способны активно участвовать во вспенивании расплава исследуемых полиолефиновых связующих, в формировании вспененных термоизолирующих структур и одновременно в охлаждении зоны реакций термолиза композитов.

Таблица – Горючесть, термические свойства ОТВК и физико-механические свойства продуктов их прогрева

| Образец | Горючесть | | K_V^* | ε^* , % | ДСК, $\Sigma Q_{\text{экзо}}$, Дж/мг | ТГ, $m_{\text{ост}}$, % |
|---------|------------------------------|----------------|-------------|---------------------|--|-----------------------------|
| | Δt_{max} , °С | Δm , % | | | | |
| ОТВК1 | 68 | 53 | 33,7 / 15,2 | 10,7 / 76,2 | 7063 | 33 |
| ОТВК2 | 53 | 51,9 | 29,5 / 29,2 | 2,2 / 58,2 | 5767 | 43 |
| ОТВК3 | 76 | 56,9 | 45,4 / 14 | 16,8 / 67,6 | 10188 | 33 |
| ОТВК4 | 57 | 54 | 31,4 / – | 11,3 / – | 6451 | 38 |

*Данные по K_V и ε получены при прогреве при 500 / 800 °С; «–» пенококсы разрушились.

Таким образом, показано, что независимо от состава связующего увеличение огнестойких свойств ОТВК возможно при регулировании интервалов плавления связующих и начала термодеструкции азот-фосфорсодержащих ГКС, а также при оптимальном содержании *P* и *N* в составе ГКС, где фосфор-содержащие компоненты в основном «отвечают» за механическую прочность термоизолирующего слоя пенококсы, а азотсодержащие – за удовлетворительное его вспенивание.

Литература

1. A Comprehensive Review on Intumescent Coatings: Formulation, Manufacturing Methods, Research Development and Issues / Nazrun T. [et al.] // Fire. – 2025. – V. 8, N 155. <https://doi.org/10.3390/fire8040155>
2. Богданова, В. В. Огне-термозащитные свойства термовспенивающихся композитов на основе полиолефинов в зависимости от природы и содержания наполнителей / В. В. Богданова, О. И. Кобец // Полимерные материалы и технологии. – 2018. – Т. 4, № 4. – С. 64–71.

РАЗРАБОТКА СТРУКТУРЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ХЛОПКО-АРАМИДНЫХ ТКАНЕЙ ДЛЯ СПЕЦОДЕЖДЫ

¹Вассоф С.А., ¹Бесшапошникова В.И., ²Калганова С.Г.

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)», г. Москва, Россия

²Акционерное общество «НПП «Контакт», г. Саратов, Россия

Аннотация. Разработаны хлопко-aramидные ткани полуторослойного переплетения, на основе сочетания хлопчатобумажной пряжи и нитей номекс или арселон. Хлопко-aramидные ткани характеризуются высокими физико-механическими свойствами, а модификация фосфорсодержащим замедлителем горения придает ткани огнезащитные свойства, которые обеспечивают 3 класс защиты материалов и спецодежде сварщиков.

Ключевые слова: хлопко-aramидные, огнезащита, ткани, свойства.

DEVELOPMENT OF THE STRUCTURE AND RESEARCH OF THE PROPERTIES OF COTTON-ARAMID FABRICS FOR WORKWEAR

¹Vassof S.A., ¹Besshaposhnikova V.I., ²Kalganova S.G.

The Kosygin State University of Russia, Moscow, Russia

² Joint-stock company «NPP «Kontakt», Saratov, Russia

Abstract. Cotton-aramid fabrics with a one-and-a-half-layer weave have been developed, based on a combination of cotton yarn and Nomex or Arselon threads. Cotton-aramid fabrics are characterized by excellent physical and mechanical properties, and modification with a phosphorus-containing flame retardant imparts flame-retardant properties that provide Class 3 protection for welding materials and workwear.

Keywords: cotton-aramid, fire protection, fabrics, properties

Благодаря высоким эксплуатационным и защитным свойствам арамидные ткани являются незаменимыми и востребованными в различных областях экономики, в том числе, в производстве спецодежды. Наиболее известные и распространённые ткани для спецодежды из мета-aramидных волокон «Номекс» (США), Конекс (Япония), полиамидоимидных - Кермель (Франция), полиимидных - Аримид, Арлана (Россия), а также полиоксадиазольных волокон Арселон [1,2]. Однако на сегодняшний день они по-прежнему остаются весьма дорогими и уступают по гигиеническим свойствам тканям из натуральных целлюлозных и белковых волокон. Поэтому актуальным направлением является разработка структуры ткани, сочетающей арамидные нити с натуральными волокнами. Это позволит не только снизить стоимость, но и повысить гигиенические свойства и комфорт пользователя при эксплуатации спецодежды, особенно в жарких климатических условиях Сирийской Арабской Республики.

Оптимальные параметры структуры ткани, полученные с помощью трехфакторного планирования эксперимента, легли в основу разработки структуры смесовых хлопко-aramидных тканей полуторослойного переплетения. При этом нити основы и первого утка ткани состоят из арамидных волокон, а дополнительная нить утка - хлопчатобумажная пряжа. В результате на лицевой поверхности ткани образуется застил из арамидной нити, а изнаночная сторона преимущественно состоит из хлопчатобумажной пряжи. В работе в качестве арамидной составляющей использовали нить Номекс линейной плотности 16,7х2 и 16,7х3 текс, или нить Арселон-С линейной плотности 29х2 текс, а в качестве натуральных волокон - хлопчатобумажную пряжу линейной плотности – 62 текс. Результаты исследований показателей свойств разработанных хлопко-aramидных тканей показали (табл.1), что все разработанные образцы тканей характеризуются высокой прочностью при разрыве и раздирании.

Таблица 1 - Показатели свойств разработанных хлопко-aramидных тканей полуторослойного переплетения для спецодежды сварщиков

| Показатели свойств | Разработанные ткани, образец номер: | | | | | |
|---|-------------------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | №1 | №2 | №3 | №4 | №5 | №6 |
| Поверхностная плотность, г/м ² | 465,2 | 445,0 | 416,5 | 445,6 | 475,0 | 505,2 |
| Волокнистый состав, % | 70Ном., 30 Хл. | 75 Ном., 25 Хл. | 80Ном., 20 Хл. | 80 Арс. 20 Хл. | 75Арс., 25 Хл. | 70 Арс. 30 Хл. |
| Разрывная нагрузка, Н, основа/ уток | 2458/ 1784 | 2387/ 1702 | 2259/ 1655 | 2385/ 1667 | 2314/ 1608 | 2257/ 1585 |
| Разрывное удлинение, %, основа/уток | 8,8 / 10,0 | 9,4/11,2 | 9,8/13,5 | 8,4/14,5 | 9,1/12,5 | 10,4/13,5 |
| Раздирающая нагрузка, Н, основа/ уток | 354 / 325 | 349 / 320 | 331/ 317 | 296/278 | 288/261 | 275/259 |
| Сопротивление порезу, Н/мм | 17,8 | 16,4 | 15,5 | 17,0 | 16,9 | 15,4 |
| Раздвигаемость нитей в ткани, Н, основа/уток | 23,8/24,7 | 23,0/23,6 | 22,2/22,5 | 23,9/25,3 | 22,7/24,0 | 21,9/22,8 |
| Стойкость к истиранию по плоскости, цикл | 16987 | 15738 | 14410 | 16625 | 15958 | 15147 |
| Жесткость при изгибе, мкН·см ² , основа/уток | 83780 / 71890 | 82320 / 69180 | 80118 / 61097 | 79325 / 63641 | 77751 / 69346 | 75280 / 70740 |
| Воздухопроницаемость, дм ³ /(м ² с) | 122 | 116 | 115 | 127 | 133 | 141 |
| Гигроскопичность, %. | 10,9 | 9,6 | 8,9 | 8,7 | 9,5 | 10,7 |
| Кислородный индекс, %об | 23,0 | 23,5 | 24,0 | 23,5 | 24,0 | 24,5 |
| Длина обугленного участка, мм, основ/уток | 97/130 | 90/122 | 85/115 | 91/118 | 96/124 | 103/130 |
| Время остаточного горения/тления, с | 9/15 | 7/12 | 6/11 | 5/10 | 6/11 | 7/13 |

Примечания: Хл – хлопок; Ном – номекс; Арс. – арселон; коэффициент вариации показателей прочностных свойств не превышал 4,7%.

Разрывная нагрузка тканей из пряжи хлопчатобумажной и нити Номекс достигает 2458-2259 Н по основе и 1784-1655 Н по утку, а с нитью Арселон - 2385-2257 Н по основе и 1667-1585 Н по утку, за счет достаточно высокой прочности арамидных нитей. По утку прочность тканей на 25-27% ниже, чем по основе за счет меньшего содержания арамидной нити. Отмечено, чем больше содержание арамидных нитей, тем прочность при раздирании и порезе выше. Ткани характеризуются высокой устойчивостью к раздвигаемости нитей в структуре ткани, вероятно за счет сил трения и сцепления хлопчатобумажной пряжи, о чем свидетельствует повышение коэффициента тангенциального сопротивления. Не смотря на высокую жесткость при изгибе, ткани обладают высокой устойчивостью к истиранию по плоскости до дыры, более 14 тысяч циклов.

Содержание хлопковых волокон повышает на 70-95% гигроскопичность тканей, по сравнению с тканями из 100% арамидных волокон. Гигроскопичность достигает 8,7-10,9%, воздухопроницаемость – $115-141 \text{ дм}^3/(\text{м}^2\text{с})$, что значительно повысит комфорт спецодежды.

Однако хлопчатобумажная пряжа существенно повышает горючесть хлопко-aramидных тканей, кислородный индекс не достигает минимально допустимого значения - 27% об, и не отвечают требованию огнестойкости по показателям длина обугленного участка и время остаточного горения. Поэтому разработанные хлопко-aramидные ткани обязательно нужно подвергать огнезащитной обработке.

Огнезащитную модификацию разработанных хлопко-aramидных тканей осуществляли по разработанному инновационному способу огнезащиты с применением комбинированного ЭМП СВЧ и теплового инфракрасного (КСВЧ ТИК) воздействия, фосфорсодержащим замедлителем горения Florimp K Werde (Flor).

В результате модификации получены огнезащитные хлопко-aramидные ткани с кислородным индексом (КИ) 31,5-32,5%об. Время остаточного горения и тления 0 сек, длина обугленного участка не превышает 5 мм, а стойкость к прожиганию достаточно высокая 80-89 сек/мм, что обеспечивают 3 класс защиты материалам и спецодежде. Эти данные позволяют отнести модифицированные ткани в категорию трудновоспламеняемых и рекомендовать их для производства спецодежды сварщиков. После пятикратной стирки кислородный индекс образцов модифицированных хлопко-aramидных тканей остается высоким, снижение показателя не более 0,5%, что обусловлено взаимодействием замедлителей горения и волокнообразующего полимера, которое подтверждают данные инфракрасной спектроскопии.

Учитывая, что при воздействии на ткань электромагнитного излучения КСВЧ ТИК происходит поляризация волокон, то это приводит к повышению гибкости макромолекулярных цепей и увеличению подвижности сегментов полимерной цепи, что

способствует более равномерному распределению замедлителей горения в волокнистой структуре ткани и формированию однородного по составу материала, о чем свидетельствуют данные микроскопии.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработаны огнезащищенные хлопко-арамидные ткани, которые обеспечивают 3 класс защиты материалам спецодежды сварщиков.

Литература

1. Бешапошникова, В.И. Термостойкие и негорючие волокна и текстильные материалы: Монография – М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2020. – 187 с.
2. Зубкова, Н.С. Ткани для спецодежды, защищающей от искр и брызг расплавленного металла / Н.С. Зубкова, Ю.К. Нагановский, Н.М. Левакова // Химические волокна. – 2021. - №6. – С. 24-26.

УДК 691.175.5/8:620.92

РАЗРАБОТКА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ, И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

Вилачева Ю.Ю., Кудринская О.В., Асташкина О.В., Христофоров Д.Е.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», г. Санкт-Петербург, Россия

Аннотация. В работе представлены результаты разработки углеродных сорбционно-активных волокнистых материалов, модифицированных двумя типами наночастиц – водорастворимыми фуллеренами и многостенными углеродными нанотрубками. Исследованы основные сорбционные характеристики по тест-сорбатам из водной среды, изучено распределение сорбционно-активных микропор по размерам методом криосорбции азота (расчет по теории функционала плотности (DFT)). Выявлено преимущество разработанных волокнистых сорбентов перед дисперсными промышленными кокосовыми углями.

Ключевые слова: углеродный волокнистый сорбционно-активный материал, водорастворимые фуллерены, многостенные углеродные нанотрубки, сорбционные свойства.

DEVELOPMENT OF CARBON FIBROUS SORBENTS MODIFIED WITH NANOPARTICLES AND A STUDY OF THEIR POROUS STRUCTURE

Yu. Yu. Vilacheva, O. V. Kudrinskaya, O. V. Astashkina, D. E. Khristoforov

Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design,
Saint Petersburg, Russian

Abstract. This paper presents the results of the development of sorption-active carbon fibrous materials modified with two types of nanoparticles – water-soluble fullerenes and multiwalled carbon nanotubes. The main sorption characteristics of the test sorbates in an aqueous medium were studied, as well as the size characteristics of the sorption-active micropores using nitrogen cryosorption (calculated using the density functional theory (DFT) method). The application of the developed fibrous sorbents to dispersed industrial coconut charcoal is demonstrated.

Keywords: carbon fibrous sorption-active material, water-soluble fullerenes, multiwalled carbon nanotubes, sorption properties.

В настоящее время углеродные активированные материалы являются одними из наиболее эффективных сорбентов, предназначенных для улавливания широкого спектра веществ из водных и газозвудушных сред [1]. В свою очередь, наиболее перспективными с точки зрения эксплуатационных свойств (объем сорбционного пространства, сорбционная активность по тест-сорбатам и время удержания [2]) являются углеродные активированные волокнистые материалы в виде тканей, нетканых полотен, лент и других текстильных материалов [3].

В настоящей работе получены углеродные волокнистые сорбенты на основе нетканого материала из гидрат-целлюлозного прекурсора (АУТМ), модифицированные углеродными наночастицами, а именно водорастворимыми фуллеренами (C_{60} ВР), и многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) марки Таунит-М. На рисунке 1 представлена технологическая блок-схема процесса получения углеродных волокнистых сорбентов, модифицированных наночастицами.

Для полученных сорбентов были изучены основные сорбционные характеристики: статическая обменная емкость (СОЕ) по красителю метиленовому голубому (МГ) (ГОСТ 4453–74) и адсорбционная активность по иоду (ГОСТ 6217–71). Данные методики позволяют сделать выводы о размерах (диаметре) пор сорбента. Адсорбция метиленового голубого дает представление о поверхности сорбента, образованной порами диаметром ~ 2 нм, преимущественно 1,5–1,7 нм, так как размер самой молекулы МГ, по данным различных информационных источников [18–21], находится в интервале 0,65 – 2,08 нм. Иод адсорбируется в основном на поверхности микропор размером менее 1 нм.

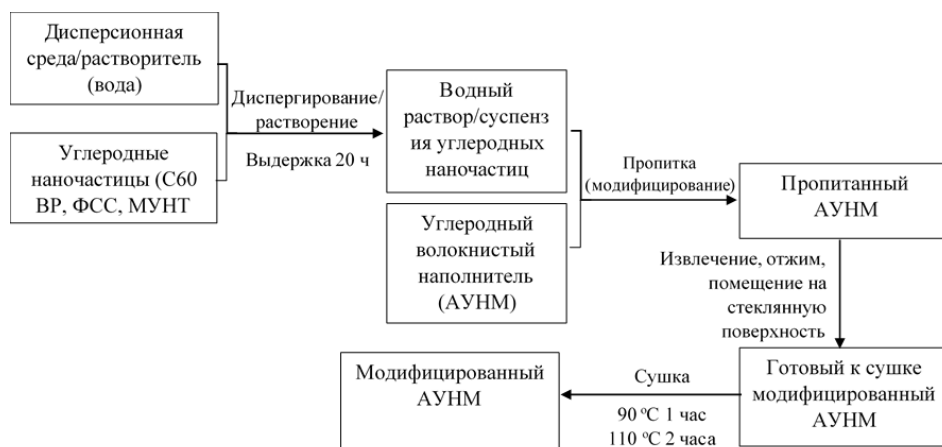


Рисунок 1 – Технологическая блок-схема процесса получения углеродных волокнистых сорбентов, модифицированных наночастицами

В таблице 1 представлены результаты изучения сорбционных характеристик. В качестве объекта сравнения выбран кокосовый уголь – основной промышленно-выпускаемый сорбент для широкого спектра применений – газозвудушные фильтры, фильтры для очистки воды, наполнители фильтров средств индивидуальной защиты органов дыхания.

Таблица 1 – Основные сорбционные характеристики полученных модифицированных сорбентов

| № | Материал-носитель | Модификатор | Статическая обменная емкость по МГ, мг/г | Адсорбционная активность по йоду, % |
|---|-------------------|--------------------|--|-------------------------------------|
| 1 | АУНМ | - | 180 | 72 |
| 2 | Кокосовый уголь | - | 141 | 21 |
| 3 | АУНМ | C ₆₀ ВР | 260 | 102 |
| 4 | АУНМ | МУНТ | 210 | 92 |

Для полученных сорбентов изучено распределение пор по размерам путем применения моделей, описывающих распределения объема пор по их размеру, которые основываются на уравнениях теории функционала плотности (DFT). DFT метод лучше описывает реальную структуру распределения объема пор по их размерам [4].

Согласно данным таблицы 1, модифицирование углеродными наночастицами повышает сорбционные свойства АУНМ. Так, при содержании C₆₀ ВР 0,010 масс.%, СОЕ по МГ модифицированных сорбентов составляет 260 мг/г, что в 1,45 раза выше, чем у исходного АУНМ; адсорбционная активность по йоду 102%, что в 1,42 раз выше, чем у не модифицированного волокна. При содержании того же количества МУНТ, СОЕ по МГ модифицированных сорбентов в 1,17 раза выше чем у исходного АУНМ и составляет 210 мг/г; а адсорбционная активность по йоду 92%, что тоже существенно (в 1,28 раза) г выше, чем у исходного материала.

В свою очередь, сорбционные характеристики по тест-сорбатам модифицированных АУНМ существенно выше промышленного дисперсного углеродного сорбента – кокосового угля. Так, при содержании C₆₀ ВР 0,010 масс.%, СОЕ по МГ модифицированных сорбентов в 1,55 раза выше, чем у кокосового угля; адсорбционная активность по йоду – в 4,86 раз выше. При содержании того же количества МУНТ, СОЕ по МГ модифицированных сорбентов в 1,32 раза выше, чем у кокосового угля; адсорбционная активность по йоду – в 4,43 раза выше.

Увеличение сорбционной емкости по МГ и йоду для модифицированных волокнистых сорбентов, вероятно, связано с характером воздействия фуллеренов и МУНТ на волокнистый материал–носитель: при концентрации 0,010 масс.% происходит их равномерное распределение по всей поверхности филаментов с образованием микропористого сорбционно-активного монослоя. Данное влияние модификаторов подтверждается исследованием распределения пор по размерам у модифицированных и исходных АУНМ. Так, суммарный объем сорбционно-активных микропор у исходного АУНМ составляет 0,494 см³/г, у модифицированного C₆₀ ВР – 0,450 см³/г, а у модифицированного МУНТ – 0,468 см³/г. При этом, у всех сорбентов преобладают микропоры размером от 0,614 до 1,1 нм.

Таким образом, модифицирование АУНМ углеродными наночастицами – МУНТ и C₆₀ ВР приводит к возрастанию сорбционных характеристик по тест-сорбатам (МГ и йод) и увеличивает количество микропор на поверхности сорбента за счет формирования микропористого монослоя на поверхности каждого филамента.

Литература

1. Давлятерова, Р.А. Исследование процессов очистки воды от техногенных загрязнений углеродными волокнистыми сорбентами: специальность 05.23.04 "Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов": диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Давлятерова Р.А. – Москва. – 2007. – 179 с.
2. Петров, Ю.П. Совершенствование конструкции фильтров с загрузкой из углеродных волокнистых сорбентов (УВС), активированной углеродной ткани (АУТ) и волокнистого ионообменного материала ВИОН / Ю. П. Петров, А. Б. Котюков // Вестник Пермского университета. Геология. – 2013. – № 2(19). – С. 94-101.
3. Лысенко, А.А. Изучение диффузионных процессов с участием красителя метиленового голубого и активированных углеродных волокон/ А.А. Лысенко, О.В. Асташкина, Н.В. Дианкина, О.В. Кудринская // Вестник СПбГУТД. Сер. 1: Естеств. и технич. Науки. – 2022. – № 2. – С. 14-17
4. Петухов, О. О применимости некоторых методов расчета функции распределения объема пор по их размерам / О. Петухов, Т.Лупашку // Материалы XIV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности», Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина. – 2010. – С.25.

УДК 678:67.08

АНТИФРИКЦИОННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ РЕЦИКЛИРОВАННОГО УГЛЕПЛАСТИКА: ОТ ОТХОДОВ К ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ

Дианкина Н.В., Ширшова Е.П.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»,
г. Санкт-Петербург, Россия

Аннотация. В статье рассмотрены перспективы использования рециклированного углепластика для создания антифрикционных композиционных материалов. Проанализированы основные направления переработки отходов углепластиков. Показано, что регенерированные углеродные волокна могут эффективно использоваться в качестве функционального наполнителя для создания износостойких материалов.

Ключевые слова: рециклинг, углепластик, углеродные волокна, антифрикционные материалы

ANTIFRICTION COMPOSITES BASED ON RECYCLED CARBON FIBER: FROM WASTE TO FUNCTIONAL MATERIALS

Diankina N.V., Shirshova E.P.

Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design,
Saint Petersburg, Russian

Abstract. The article discusses the prospects for using recycled carbon fiber for the creation of antifriction composite materials. The main directions of recycling carbon fiber waste are analyzed. It is shown that regenerated carbon fibers can be effectively used as a functional filler for creating wear-resistant materials.

Keywords: recycling, carbon plastic, carbon fibers, antifriction materials

Углепластики или углерод углеродные композиционные материалы (УУКМ), пользуясь все возрастающей популярностью, находят свое применение далеко за рамками отраслей, для которых создавались: ракетостроение и машиностроение. Однако УУКМ не лишены недостатков: они дороги, имеют длинный и сложный цикл получения, производятся из дефицитного сырья, а также

отрицательно влияют на экологический фактор, так как эти материалы создавались для того, чтобы они не горели, не гнили, не поражались микроорганизмами, не разрушались в агрессивных средах и пр., но при этом имеют конечный срок эксплуатации, могут разрушаться и ломаться.

Ввиду вышесказанного УУКМ в виде отходов – очень нежелательный компонент, так как их невозможно утилизировать классическими методами. Существуют 4 «классических» способа утилизации отходов полимерных композиционных материалов: механодеструкция, хемодеструкция, термодеструкция, биодеструкция. Каждый из этих методов обладает своими особенностями, плюсами и минусами. Однако, уникальность УУКМ состоит в том, что при подборе условий и механизмов переработки можно извлечь углеродный армирующий каркас, который может быть представлен в виде углеродных тканей, нитей, лент, жгутов, нетканых полотен. Доказано, что вторичное углеродное волокно незначительно уступает по свойствам и характеристикам «исходному» и может быть использовано повторно [1].

Проведенные нами работы по изучению режимов пиролизной переработки углепластиков показали, что во всех случаях на поверхности вторичного углеродного материала содержится некоторое количество углеродного кокса – остатки разрушившейся полимерной матрицы. Так как для получения прочных углепластиков требуется высокая адгезия между наполнителем и связующим, которая достигается увеличением смачиваемости и наличием функциональных групп на поверхности углеродного волокна, соответственно это приводит к тому, что в процессе деструкции образуется кокс, который химически связан с поверхностью волокна. Удаление такого вида загрязнений с поверхности углеродного волокна – трудоемкий и малоэффективный процесс, а также не имеющий смысла, так как кокс в основном состоит из углерода и позволяет увеличивать площадь контакта наполнителя при совмещении с «новыми» связующими.

Вместе с тем производство углеродных волокон не ограничивается их использованием исключительно для создания композитов для конструкций, требующих жесткости и высокой прочности. Например, в 80-е годы ЦНИИ КМ «Прометей» были разработаны антифрикционные высокопрочные углепластики, которые являются одним из успешных направлений в машиностроении.

На сегодняшний день разнообразие разработанных антифрикционных материалов и покрытий велико, это могут быть непосредственно изделия различной конфигурации, защитные покрытия или смазывающие пастообразные композиции в зависимости от назначения и эксплуатационных требований. Основные материалы, применяемые для изготовления антифрикционных материалов: металлы, термостойкие графиты, фторопласты, полиамиды. В качестве армирующих наполнителей могут быть использованы стеклянные, углеродные или полиамидные тканые полотна, а в качестве антифрикционных наполнителей: аллотропные углеродные добавки (графены, нанотрубки), дисульфид молибдена, мелкодисперсные сплавы и окислы металлов, измельченные минералы, золы и другие продукты переработки [2-3].

Производство и ремонт традиционных антифрикционных изделий – дорогостоящий процесс. Более дешевыми и перспективными оказались антифрикционные материалы на основе полимерных

связующих, которые при отверждении создают трехмерную сетку сшивок и в отвержденном состоянии имеют низкий коэффициент трения. В итоге получаемые антифрикционные полимерные композиционные материалы (АПКМ) характеризуются высокой ударопрочностью, повышенной термо- и износоустойчивостью [4].

Использование эпоксидных связующих для получения АПКМ имеет ряд преимуществ, вследствие того, что отвержденная смола стабильна и долговечна, химически-, влаго- и коррозионноустойчива, ее низкий коэффициент трения может быть основой плавного хода для различных узлов и механизмов в широком спектре климатических условий и сред. АПКМ на основе эпоксидных связующих являются перспективными материалами, так как они показывают отличные трибологические характеристики, относительно дешевы и долговечны, могут производиться из доступного отечественного сырья, изготовление и ремонт не требуют специальных условий и дополнительных затрат [5].

Нам представляется интересной попытка создания АПКМ на основе рециклированного углепластика с эпоксидными связующими, а точнее регенерированного углеродного волокна с различным содержанием коксового остатка, которое на наш взгляд является также эффективным наполнителем. Ранее проведенные работы по совмещению связующего с переработанным углеродным волокнистым сырьем показали увеличение прочностных и ударных характеристик изделий в 2 – 3 раза при степенях наполнения до 5%.

Литература

1. Геворкян, Э.Л. Технология утилизации углепластиков / Э.Л.Геворкян. - Текст : непосредственный // Молодой ученый. - 2022. - №34 (429). - С. 23-25. - URL: <https://moluch.ru/archive/429/94560/>.
2. Гончаров, С.В. Исследование градиентных полимерных композиционных материалов антифрикционного назначения на основе эпоксидных смол, полученных методом центробежного формирования / С.В. Гончаров, В.А. Иванов. – Текст : непосредственный // Вестник ТОГУ. – 2010. - № 3 (18). – с.151-160
3. Смирнов, М.М. Разработка полимерного композиционного материала, не обладающего «СТОП-ЭФФЕКТОМ» для изготовления направляющих прецизионного и особо точного оборудования авиационных предприятий / М. М. Смирнов, А. С. Малюгин. – Текст: электронный // Электронный журнал «Труды МАИ». – 2012. – Вып. №51. – URL.: <https://trudymai.ru/published.php?ID=29174>.
4. Валеева А.Р. Эпоксидные антифрикционные покрытия, наполненные обработанной поверхностно-активными веществами золой рисовой шелухи / А.Р.Валеева, Е.М. Готлиб, Е.С. Ямалеева. – Текст: непосредственный // Вестник науки ТГУ. – 2021. – № 3. – С.28-36. Doi:10.18323/2073-5073-2021-3-28-36
5. Паламарчук, А.А. Полимерные антифрикционные материалы на основе эпоксидной смолы: их свойства и применение / А. А. Паламарчук, Ю. Т. Панов. – Текст : электронный // JARiTS. – 2023. – Issue 37. – С. 77 - 80. – DOI:10.26160/2474-5901-2023-37-77-80.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С СОТОВЫМ ЗАПОЛНИТЕЛЕМ В АВТОКЛАВЕ

Дмитриев О.С., Маренков Н.Ю.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет»,
г. Тамбов, Россия

Аннотация. Разработка математических моделей технологических процессов автоклавного формования изделий из полимерных композитов с разнородной структурой в технологическом пакете является актуальной задачей и позволяет проектировать производственные процессы с оптимальными технологическими параметрами. Решение системы уравнений модели позволяет получать распределение температуры, скорость и степень отверждения в различных точках изделия, как по времени, так и по координате и непрерывно анализировать и оптимизировать технологические режимы, находя наиболее эффективную стратегию ведения процесса.

Ключевые слова: математическая модель, полимерные композиты, процесс отверждения, сотовый наполнитель.

MATHEMATICAL MODELING OF THE CURING PROCESS OF POLYMER COMPOSITE PRODUCTS WITH A HONEYCOMB FILLER IN AN AUTOCLAVE

Dmitriev O.S., Marenkov N.Yu.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
«Tambov State Technical University», Tambov, Russia

Abstract. Developing the mathematical models for autoclave molding processes for polymer composite parts with heterogeneous structures within a process package is a pressing issue and enables the design of production processes with optimal process parameters. Solving the model's system of equations allows for the determination of temperature distribution, cure rate, and degree of curing at various points within the part, both in time and coordinates, and continuous analysis and optimization of process modes, identifying the most effective process management strategy.

Keywords: mathematical model, polymer composites, curing process, honeycomb filler.

Полимерные композиты (ПК) на основе термореактивных связующих, армированные углеродными волокнами, нашли широкое распространение в современной технике. Они занимают особое место в ряду конструкционных материалов, благодаря их уникальным свойствам. Особую актуальность среди конструкционных материалов занимают ПК с сотовым наполнителем. Их используют в основном в авиастроении, космической технике и судостроении, благодаря сочетанию их весовых и прочностных характеристик [1].

Ключевыми параметрами технологических процессов, определяющими ход переработки полуфабрикатов из полимерных композитов в готовые изделия, являются температура, давление и продолжительность цикла. Регулирование этих факторов позволяет формировать оптимальное распределение температурных и конверсионных полей в системе «рабочая среда (воздух автоклава) –

оснастка – технологический пакет – заготовка», что является необходимым условием для получения стабильных свойств и требуемого качества изделий из ПК [2-4].

Эффективным инструментом анализа и прогнозирования поведения полимерных композитов при отверждении служит математическое моделирование, позволяющее описать тепловые и химические процессы, происходящие в материале, и учитывать влияние геометрических, теплофизических и кинетических характеристик. Создание адекватных математических моделей процессов переработки ПК, особенно для авиационных применений, представляет собой актуальное направление научных исследований, направленное на оптимизацию режимов формования и повышение эксплуатационных характеристик готовых изделий [3,5].

Предложена математическая модель теплопереноса в слоях технологического пакета и химической кинетики в слоях полимерного композита, приемлемая для разработки алгоритма проектирования оптимальных режимов отверждения углепластика ВКУ-30 на основе клеевого связующего марки ВСК-14-3 и однонаправленного высокопрочного армирующего углеродного волокна. Углепластик предназначен для изготовления деталей конструкционного назначения монолитной и/или трехслойной структуры за один технологический цикл формования обшивки и склеивания с сотовым наполнителем [6].

В основу математической модели положено построение комплекса дифференциальных уравнений, описывающих теплоперенос и химическую кинетику реакции отверждения в многослойной структуре технологического пакета. Особое внимание уделено учету теплофизических характеристик различных слоев, а также изменению свойств материалов в ходе процесса отверждения [3,5].

Модель включает уравнения теплопроводности для каждого компонента пакета (оснастка, препрег, сотовый наполнитель, цулага, дренажный слой) с граничными условиями сопряжения и учетом внешних воздействий – температуры, давления и параметров конвекции. Кинетика отверждения связана с температурой по закону Аррениуса, что позволяет прогнозировать динамику степени отверждения в объеме ПК.

Математическая модель даёт возможность анализировать распределение температур и конверсионных полей внутри конструкции, выбирать оптимальные режимы автоклавного формования и обеспечивать требуемое качество изделий из ПК для авиационных целей. Решение системы уравнений позволяет получить температурное поле внутри изделия, скорость процесса отверждения и степень отверждения как функции времени и координаты, что дает возможность выявлять внутренние изменения материала на различных этапах процесса. Предлагаемая модель поддерживает интеграцию с экспериментальными информационно-измерительными системами и помогает автоматизировать расчёт режимов изготовления сложных композитных конструкций [7]. Кроме того, компьютерное моделирование позволяет анализировать различные варианты технологических режимов, оценивать их преимущества и недостатки для конкретного материала, а также выбирать оптимальные стратегии ведения процесса. Это способствует производству в автоклаве крупногабаритных сложных изделий из ПК с максимально высокими прочностными

характеристиками при минимизации затрат, а также обеспечивает эффективное использование производственного оборудования и повышение производительности.

Литература

1. Каблов, Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. - 2020. Т. 90. № 4. - С. 331-334.
2. Душин, М.И. Выбор технологических параметров автоклавного формования деталей из полимерных композиционных материалов / М. И. Душин, А. В. Хрульков, Р. Р. Мухаметов. // Авиационные материалы и технологии. - 2011. №3. - С. 20-26.
3. Dmitriev, O. S. Thermo-chemical analysis of the cure process of thick polymer composite structures for industrial applications / O.S. Dmitriev, A.A. Zhyvenkova, A.O. Dmitriev // Advanced Materials and Technologies. - 2016. № 2. - P. 53-60.
4. Дмитриев, О.С. Моделирование теплофизических характеристик полимерных композитов в процессе отверждения / О.С. Дмитриев, А. А. Барсуков, Д. Я. Баринов // Теплофизика и аэромеханика. – 2024. – Т.31. № 2. – С. 355-370.
5. Дмитриев, О. С. Математическая модель процесса автоклавного отверждения изделия из полимерного композиционного материала с сотовым наполнителем в технологическом пакете / О. С. Дмитриев, Ф. А. Насонов, Б. Б. Морозов, Н. Ю. Маренков // Вестник Тамб. гос. техн. ун-та. – 2025. – Т. 31, № 3. – С. 362 – 371.
6. Morozov, B. B. Development of the algorithm for modelling autoclave curing conditions and calculation of temperature fields into elements of sandwich structures / B. B. Morozov, F.A. Nasonov, S. V. Bukharov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, – Sevastopol, 2020. – P.022061.
7. Живенкова, А. А. Алгоритмическое и программное обеспечение информационно-измерительной системы исследования теплофизических характеристик полимерных композитов в процессе отверждения / А. А. Живенкова, О. С. Дмитриев // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2014. – Т. 54. №4. – С. 212 – 217.

УДК 678

ОЦЕНКА СОРБЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОЗДУХЕ

¹Колесников А.П., ²Бычкова Е.В.

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.», г. Саратов, Россия

²Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования «Саратовского государственного технического
университета имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

Аннотация. Данная работа посвящена исследованию современных методов отбора и анализа проб паров и аэрозолей легколетучих органических соединений, таких как бензол, толуол, формальдегид, ацетон, винилхлорид, этаноламины и другие. Рассматриваются тенденции и достижения в разработке полимерных сорбентов, обладающих улучшенными сорбционно-десорбционными характеристиками.
Ключевые слова: мониторинг окружающей среды, полимерные сорбенты, легколетучие органические соединения, сорбционно-десорбционные свойства.

EVALUATION OF SORPTION-DESORPTION PROPERTIES OF POLYMERIC SORBENTS FOR DETERMINING VOLATILE COMPOUNDS IN AIR USING SORPTION TUBES

¹ Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia

² Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Engels, Russia

¹Kolesnikov A.P., ²Bychkova E.V.

Abstract. This paper examines modern methods for collecting and analyzing samples of vapors and aerosols of highly volatile organic compounds (VOCs), such as benzene, toluene, formaldehyde, acetone, vinyl chloride, ethanolamines, and others. Trends and advances in the development of polymer sorbents with improved sorption-desorption properties are discussed.

Keywords: environmental monitoring, polymer sorbents, highly volatile organic compounds, sorption-desorption properties.

Проблема отбора проб паров и аэрозолей легколетучих органических соединений (ЛОС), например, бензола, толуола, формальдегида, ацетона, винилхлорида, этаноламинов и др., становится все более актуальной в свете растущих экологических угроз и необходимости мониторинга загрязнения окружающей среды. ЛОС, используемые в различных отраслях промышленности, представляют собой потенциально опасные вещества, способные негативно влиять на состояние здоровья человека и окружающей экосистемы. Эффективные методы их отбора из объектов окружающей среды и последующего анализа являются ключевыми для оценки рисков и разработки мер по охране окружающей среды.

Актуальность темы обусловлена не только растущими требованиями к качеству экологического мониторинга в России и мире, но и необходимостью разработки новых технологий, способных обеспечить безопасность окружающей среды. В условиях глобальных изменений климата и увеличения антропогенной нагрузки на природу, создание эффективных методов отбора проб становится критически важным.

Для концентрирования примесей и загрязнений из воздушной среды перед последующим химическим анализом часто применяют полимерные сорбенты. Причем они могут быть использованы как в процессе пассивного, так и активного мониторинга окружающей среды. Сорбенты устанавливаются в специальных устройствах (сорбционных трубках), размещаемых на участках с повышенным уровнем загрязнения. После определенного периода экспозиции собранные пробы подвергаются десорбции и последующему хроматографическому или спектрометрическому анализу.

Полимерные сорбенты предпочтительнее неорганических (активированный уголь, силикагель) благодаря высокой селективности, гидрофобности (низкая адсорбция воды), термостабильности (до 200–350°C), широкому диапазону применимости для разных типов загрязняющих веществ, низкому фоновому выделению газов и возможности регенерации. Они обеспечивают пределы обнаружения ЛОС на уровне 0,01–0,03 мкг/м³, совместимы с автоматизированными системами анализа.

Цель данной работы заключается в анализе литературы по современным тенденциям в области разработки полимерных сорбентов с высокими сорбционно-десорбционными свойствами для выбора направления последующего исследования и получения полимерного сорбента, который обеспечит более эффективный отбор ЛОС.

Из анализа источников [1] к топ-эффективным полимерным сорбентам относятся:

- Tenax TA/TAG/GC: полимерные смолы на основе поли-(2,6-дифенил-п-фениленоксида), специально разработанные для селективного захвата органических веществ низкой молекулярной массы, включая полициклические ароматические углеводороды (ПАУ);

- Амберлит XAD-2/XAD-4: специализированные макропористые сополимеры стирола и дивинилбензола, предназначенные для выборочного сбора ЛОС.

- Porapak (P, Q, R, S, T, N) и Chromosorb: полимерные сорбенты, позволяющие определить алканы, спирты, гликоли, альдегиды и др. соединения; эти сорбенты также получают на основе стирола и дивинилбензола с использованием в различных сочетаниях других полимеров и компонентов.

Однако следует отметить, что Tenax и XAD имеют высокую стоимость, Porapak слабо адсорбирует газы и пары низкомолекулярных полярных соединений, а низкая максимальная температура десорбции Chromosorb затрудняет их комбинирование с другими сорбентами. Наличие недостатков широко применяемых полимерных сорбентов предопределяет поиск новых эффективных систем для концентрирования ЛОС из воздушной среды.

В одной из работ [2] предложен метод синтеза нового класса 2D-микропористых углеродных полимерных нанолистов путём низкотемпературной полимеризации 1,4-дицианобензола в среде хлорида цинка при температуре 400–500°C. Полученные листы характеризуются толщиной порядка 3–20 нм, значительной площадью поверхности ($537 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и большим объёмом микропор ($0,45 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$). Эти материалы обладают отличной способностью к абсорбции углекислого газа (до 8,14% массы при комнатной температуре и атмосферном давлении) и высоким уровнем селективности по отношению к азоту (соотношение CO_2/N_2 достигает 25,6). Использование различных ароматических нитрильных мономеров позволяет получать широкий спектр аналогичных структур, что свидетельствует о гибкости разработанной методики.

Перспективным источником новых типов сорбентов являются полимерные молекулярные сита, синтез которых осуществляется по реакции Фриделя-Крафтса - кросс-связывание ароматических мономеров, например, с дихлорметаном или бифенильными линкерами, с использованием катализатора. Такие материалы действуют как "фильтры" на молекулярном уровне, пропуская или задерживая вещества в зависимости от диаметра пор

(обычно 3–10 Å). Так, молекулярные сита, изготовленные из полиаллиламина (ПАА), обеспечивают высокие значения сорбционной ёмкости при повышенных температурах (оптимальное значение достигается при 140°C). Максимально возможная ёмкость составляет около 109 мг CO₂ · г⁻¹ при загрузке ПАА в количестве 65% [3].

Одним из направлений развития мембранных материалов является создание суперпроницаемых полимеров с внутренними микропорами (ПВМ).

В статье [4] описан способ повышения проницаемости таких полимеров за счёт введения жёстких компонентов, таких как триптикен, в матрицу базового полимера на основе спиробисиндана. После дополнительной обработки метанолом удаётся достичь высокого уровня проницаемости CO₂. Материалы сохраняют свою работоспособность даже при высоких давлениях (до 6 бар).

Изучение композиционных материалов, включающих угольную золу и поливинилхлорид (ПВХ), позволило создать эффективные твердые сорбенты для фиксации CO₂. В работе [5] продемонстрирована возможность формовки композитных частиц из угля и аминов, покрытых оболочкой из ПВХ. Для повышения сорбционной активности материала проводится модификация ПВХ феноксиамином.

Создана сеть сопряжённых полиэлектролитов (СПЭ) из четырёх разных мономеров, представляющих собой производные ацетилена и бензолов, содержащие пиридиновые группы [6]. Получаемые таким образом материалы отличаются прочностью и уникальными оптическими свойствами. Их микроструктура характеризуется наличием π-сопряженных цепочек и ионных каналов. Материалы проявляют хорошие способности к сорбции CO₂ (до 13,6 см³·г⁻¹) и этанольных паров (до 24,5%). Основное внимание уделено взаимодействию ионных связей с адсорбируемыми веществами и временному формированию пор.

Исследование [7] описывает получение высокоэффективного микропористого сорбента на основе пластиков разного состава, полученного путём пиролиза отходов полимеров в присутствии солей калия. Сорбционная активность варьируется в зависимости от исходного материала, достигая максимальных значений для образца на основе нейлона 6,12, который способен удерживать до 19% массы CO₂ (или 4,32 ммоль·г⁻¹) при давлении 1 бар и до 5% массы (1,1 ммоль·г⁻¹) при снижении давления до 0,1 бар.

На сегодняшний день перспективными считаются монолитные сорбенты. В отличие от порошковых материалов, они не содержат мелких легких частиц, следовательно, отсутствуют неконтролируемые потери при наполнении сорбера или высыпании из него. Пример модификации приведен в работе [8], где авторы используют композитный материал на основе поли(бензил)метакрилата, допированный углеродными нанотрубками, для сорбции полиароматических углеводородов. Площадь поверхности такого материала составила 55.84 м²/г при

доле включений 0.3% (по массе), при этом площадь поверхности исходного монолита составила 25.63 м²/г.

Помимо универсальных монолитных материалов, существуют и селективные адсорбенты для определения летучих аналитов (например, никотина) [9]. Используют молекулярно-импринтированную полимерную систему (МИП) на основе кремнезема. МИП позволяет формировать в структуре полимера специфические "отпечатки" - полости, комплементарные по форме, размеру и химическим свойствам целевой молекуле (шаблону) в результате синтеза сорбента из мономеров, сшивающих агентов, шаблона и последующим вымыванием шаблона из структуры материала, оставляя полости, комплементарные молекуле по форме и функциональным группам. Такие адсорбционные материалы несложно получить, при этом они являются высокостабильными и специфичными.

Несмотря на разнообразие подходов, ключевые направления в области создания полимерных сорбентов включают разработку полимеров с высокой степенью упорядоченности, стабилизацию и улучшение свойств пористых структур, изучение влияния физико-химических факторов на поведение сорбентов и совершенствование методов модификации и активации поверхностей полимеров [10].

Обзор научных публикаций выявил высокую эффективность и распространенность полимерных сорбентов, как на основе традиционных полимеров, так и на основе специфических систем. Наиболее эффективными считаются материалы с высокой емкостью адсорбции (>95%), низким прорывом (90%) и хорошей десорбцией (>90%). Это, как правило, высокопористые полимерные структуры с большой удельной поверхностью (до 1000–2000 м²/г) и настраиваемой химической функциональностью, что делает их эффективными для селективной адсорбции. Одной из приоритетных технологий получения таких материалов является технология молекулярного импринтинга.

Литература

1. Пирогов, А. В. Пассивные сорберы на основе углеродных материалов и их сравнение для оценки нефтегазоносности пород / А.В.Пирогов, Е. С. Маркова, В. Ю. Ананьев // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76, № 10. – С. 876-889.
2. Zhang, M. Synthesis of Two-dimensional Microporous Carbonaceous Polymer Nanosheets and Their Application as High-performance CO₂ Capture Sorbent / M. Zhang, L. Liu, T. He, G. Wu, P. // Chemistry - An Asian Journal. – 2016. - №11. – P. 1849-1855.
3. Wang, D. Comparative Study of Molecular Basket Sorbents Consisting of Polyallylamine and Polyethylenimine Functionalized SBA-15 for CO₂ Capture from Flue Gas / D. Wang, X. Wang, C. Song, A // European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry. – 2017. - №18. – P. 3163-3173.
4. Bezzu, G. Ultrapermeable Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs) Containing Spirocyclic Units with Fused Triptycenes / C. G. Bezzu, A. Fuoco, E. Esposito, M. Monteleone, M. Longo, J. C. Jansen, G. S. Nichol, N.B.McKeown // Advanced Functional Materials. – 2021. - №31, Article 2104474.
5. Wilfong, W. C. Pelletization of Immobilized Amine Carbon Dioxide Sorbents with Fly Ash and Poly(vinyl chloride) / W. C. Wilfong, M. L. Gray, B.W. Kail, B. H. Howard // Energy Technology. - 2016, №4, P. 610-619.

6. Faulkner, T. Ionic π -Conjugated Polymer Networks by Catalyst-Free Polymerization, Photoluminescence and Gas Sorption Behavior / T. Faulkner, A. Zukal, J. Brus, J. Zednik, J. Sedlacek // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2016. - №17. – P.1886-1898.
7. Carbon Dioxide Sorbent from Construction and Textile Plastic Waste. / P. E. Savas end etc. // Advanced Sustainable Systems. – 2023. - №7. Article 2200436.
8. Al-Rifai, A. Carbon nanotube-based benzyl polymethacrylate composite monolith as a solid phase extraction adsorbent and a stationary phase material for simultaneous extraction and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbon in water / Al-Rifai A., Aqel A., Wahibi L.A., ALothman Z.A., Badjah-Hadj-Ahmed A. // J. Chromatogr. A. - 2018. - V. 1535. - P. 17.
9. Huang, X.H. Selective removal of nicotine from the main stream smoke by using a surface-imprinted polymer monolith as adsorbent / Huang X.H., Song J.J., Li H., Gong M.T., Zhang Y. // J. Hazard. Mater. - 2018. - V.365. - P. 53.
10. Современные тенденции в области разработки и применения полимерных сорбентов / Х. С. Абзальдинов, Ш. А. Кадирова, М. А. Махкамов [и др.] // Вестник Технологического университета. – 2024. – Т. 27, № 11. – С. 29-45.

УДК 303.732:541.6:677.494

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН С НИЗКИМ УДЕЛЬНЫМ ОБЪЕМНЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ СОПРОТИВЛЕНИЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСАДИАЗОЛА

¹Лысенко В.А., ²Крисковец М.В.

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», г. Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургское государственное бюджетное профессиональное образовательное учреждение «Охтинский колледж», г. Санкт-Петербург, Россия

Аннотация. Представлены результаты исследований свойств углеродных волокон на основе полипара-фенилен-1,3,4-оксадиазола. Получены углеродные волокна с низким удельным объемным электросопротивлением 1,3 мОм·см, предназначенные для изготовления электродов электрохимических источников тока.

Ключевые слова: углеродное волокно, полиоксадиазол, электропроводность.

DEVELOPMENT AND RESEARCH OF CARBON FIBERS WITH LOW SPECIFIC VOLUME ELECTRICAL RESISTANCE BASED ON POLYOXADIAZOLE

¹Lysenko V.A., ²Kriskovets M.V.

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
«Saint-Petersburg State University of Industrial Technologies and Design»,
Saint-Petersburg, Russia

²Saint-Petersburg State Professional Institution "Okhta College", Saint-Petersburg, Russia

Abstract. Studies results of carbon fibers based on poly-para-phenylene-1,3,4-oxadiazole properties are presented. Carbon fibers with a low specific volume electrical resistance of 1.3 mOm•cm, designed for the manufacture of electrodes for electrochemical current sources, have been obtained.

Keywords: carbon fiber, polyoxadiazole, electrical conductivity.

В современных водородных топливных элементах с полимерными протонообменными мембранами, литий-ионных аккумуляторах и других электрохимических источниках тока широко используются электроды, изготовленные из углеродных волокон (УВ). Такие УВ функционального

назначения обладают высокой химической стойкостью, высокой удельной прочностью, а также должны иметь высокую электропроводность.

Большинство современных УВ указанного выше назначения изготавливаются на основе полиакрилонитрила (ПАН). Следует отметить, что технология изготовления УВ ПАН достаточно сложна. Она включает получение полиакрилонитрильных нитей высокого качества, их термостабилизацию, последующую карбонизацию при температурах 1200 – 1500°C и графитацию, при температуре не ниже 2500 °C. В процессе изготовления волокна подвергаются вытяжке. Только в этом случае можно получить углеродные волокна с предельно низким удельным объемным электрическим сопротивлением.

Нами проведен системный анализ и поиск различных прекурсоров для изготовления углеродных волокон с низким удельным объемным электрическим сопротивлением (ρ_v). Отличные результаты демонстрируют прекурсоры в виде полиоксадиазольных (ПОД) волокон из поли-пара-фенилен-1,3,4-оксадиазола марки Арселон и Арселон-С.

Экспериментально было показано [1-5] что, для изготовления углеродных ПОД волокон с низким ρ_v , не требуется проведение сложных технологических операций. Технологический цикл включает в себя изготовление волокон и нитей из ПОД с последующей карбонизацией и графитацией. Конечная температура термообработки при карбонизации значительно ниже, чем в технологии УВ ПАН, и лежит в диапазоне 620°C – 900°C. Графитацию проводят при температуре 2200°C.

Разработанная технология изготовления УВ ПОД значительно проще технологии изготовления УВ ПАН.

При этом ρ_v карбонизованных УВ составляет менее 5 мОм·см и графитированных – 1,3 мОм·см. Столь низкими ρ_v обладают только ПАН высокомодульные волокна фирмы Toray.

Таким образом, исследование свойств ПОД волокон и УВ на их основе представляет значительный научный и практический интерес.

В этой связи нами был выполнен большой комплекс работ по изучению свойств ПОД волокон и УВ ПОД на их основе.

Установлено, что предыстория термообработки полимерных ПОД волокон существенным образом влияет на электропроводность карбонизованных УВ ПОД.

Определены характерные температуры нагрева полимерных волокон и время их термической выдержки, до начала термодеструкции, соответствующей примерно 400°C, при которых происходит или увеличение или уменьшение электропроводности изготавливаемых в последствии углеродных ПОД волокон. Например, предварительная термообработка при $T = 300$ °C позволяет получить УВ с $\rho_v = 5,6$ мОм·см, а при $T = 287^\circ\text{C}$ и $T = 312^\circ\text{C}$ УВ с $\rho_v = 5,9$ мОм·см и 4,8 мОм·см, соответственно, т.е. с другим, большим или меньшим ρ_v .

Выполненные исследования показали, что в основе такого поведения полиоксадиазольных волокон лежит перестройка их структуры. В частности, было установлено, что в зависимости от температуры режимов предварительной термообработки происходит изменение соотношения

кристаллической и аморфной фазы в полимерном волокне. Также, судя по всему, на свойства полимерных ПОД волокон и, соответственно, изготавливаемых из них карбонизованных волокон влияет надмолекулярная структура полимерных волокон, которая также зависит от предыстории их производства.

Данные выводы были подтверждены исследованиями механических свойств как полимерных ПОД волокон, так и углеродных волокон на их основе. Таким образом, удалось связать вместе результаты экспериментов по влиянию термообработки на электропроводность, структурно-фазовые изменения и физико-механические свойства углеродных волокон.

Было установлено, что термообработка при температуре 312°C приводит к уменьшению кристаллической фазы в полимерном волокне. А это в свою очередь приводит к большим значениям электропроводности. Данные явления обусловлены тем, что при карбонизации, когда происходят два параллельных процесса: с одной стороны термодеструкция полимера, а с другой – поликонденсационное образование углеродной структуры, образование углеродных структур из аморфной фазы более энергетически выгодно, чем из кристаллической фазы полимера.

При температуре 287°C происходит увеличение кристаллической фазы, что затрудняет поликонденсационную перестройку и образование углеродной фазы при карбонизации. Поэтому электропроводность карбонизованных волокон ниже, чем в предыдущем случае.

Однако, в этом случае происходит увеличение прочности как полимерных исходных волокон, так и получаемых углеродных волокон.

Было показано, что за счет выбора температурных режимов можно, например, снизить удельное объемное электрическое сопротивление карбонизованных углеродных волокон с 5,6 МОм·см до 4,8 МОм·см, т.е. в среднем до 10-15 %. В ходе исследований было установлено, что в основе образования углеродных фаз из полимерных полиоксадиазольных волокон лежат фундаментальные процессы трансляции свойств структуры полимерного волокна в свойства структуры углеродных волокон.

Таким образом, на основе изученных закономерностей карбонизации ПОД волокон созданы углеродные волокна с низким удельным объемным сопротивлением, предназначенные для изготовления электродов электрохимических источников тока.

Литература

1. Лысенко, В. А. Научные основы создания углероднаполненных электропроводящих пористых композитов: дис. д-ра техн. наук / В.А.Лысенко, Саратов. – 2013. – 300 с.
2. Крисковец М.В. Разработка и исследование углеродных волокон с низким удельным объемным электрическим сопротивлением на основе полиоксадиазола: дис. канд. техн. наук / М.В. Крисковец, Санкт-Петербург. – 2021. – 181 с.
3. Лысенко В.А. Системное проектирование углеродных композиционных материалов. Теория и практика / В.А. Лысенко. – Palmarium Academic Publishing. – 2018. – 323 с.
4. Лысенко, В.А. Создание углеродных электропроводящих волокон на основе полиоксадиазола. Системная инженерия, информационное моделирование, технологии и свойства / В. А. Лысенко, М. В. Крисковец. – LAP LAMBERT Academic Publishing, 2020. – 351 с.
5. Lysenko, V.A. Carbon polyoxadiazole fibers with high electrical conductivity / V.A. Lysenko, M.V. Kriskovets // Joint innovation-Joint development: сборник статей VII Foreign International Scientific Conference (Harbin (China), Февраль 2025). – СПб.: ГНИИ «Нацразвитие», 2025. – С.122 – 123.

РАСТВОРЫ ФОСФАТОВ МЕДИ И АММОНИЯ КАК АНТИПИРИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ ДЛЯ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Любимогов А. А., Хамзина Д.А., Борисов С.В., Ваниев М.А., Новаков И.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет»,
г. Волгоград, Россия

Аннотация. Для полимерных композиционных материалов было разработано связующее на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, модифицированной гидрофосфатом аммония и медь гидроксид ортофосфатом (4:2:2). Полимерные материалы на основе такого связующего обладают пониженной горючестью.

Ключевые слова: эпоксидная смола ЭД-20, фосфат меди, фосфат аммония, полимерные композиционные материалы, пониженная горючесть.

SOLUTIONS OF COPPER AND AMMONIUM PHOSPHATES AS ANTIPYRATING AGENTS FOR EPOXY OLIGOMERS

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Volgograd State Technical University», Volgograd, Russia

Lyubibogov A.A., Khamzina D.A., Borisov S.V., Vaniev M.A., Novakov I.A.

Abstract: A binder based on ED-20 epoxide resin modified with ammonium hydrophosphate and copper hydroxide orthophosphate (4:2:2) was developed for polymer composite materials. Polymer materials based on such a binder have a reduced flammability.

Keywords: ED-20 epoxy resin, copper phosphate, ammonium phosphate, polymer composite materials, reduced flammability.

Эпоксидные олигомеры, являются ключевым компонентом при создании армированных полимерных композитов, востребованных в авиакосмической отрасли, машиностроении, строительстве и производстве электронных устройств. Одним из наиболее серьезных ограничений для их широкого применения выступает склонность к интенсивному горению. Традиционная стратегия снижения пожарной опасности заключается в применении антипиренов, среди которых наиболее распространены соединения галогенов, фосфора, оксиды, гидроксиды и соли металлов, а также сами олигомеры, содержащие галогены [1]. Современные тенденции смещаются в сторону разработки безгалогенных огнезащитных составов, включая модификацию эпоксидных матриц производными меди для подавления горючести [2]. Ионы меди проявляют свойства ингибитора радикальных реакций в условиях кислой среды [3]. Эффективным безгалогеновым антипиреном также является гидрофосфат аммония (ГФА), в котором наблюдается синергетический эффект между фосфором и азотом, приводящий к формированию в предпламенной области пористого коксового слоя [4].

Основной проблемой при использовании твердых дисперсных добавок является негативное влияние на прочностные и деформационные характеристики композита, что сужает область их использования в качестве связующих для полимерных композиционных материалов (ПКМ). Учитывая общую растворимость гидрофосфатов аммония и меди в фосфорной кислоте, целью настоящего исследования являлась модификация эпоксидной смолы ЭД-20 указанными растворами.

В работе применялась эпоксидиановая смола марки ЭД-20, отверждаемая триэтилентетрамином (ТЭТА). Модифицирующая добавка представляла собой раствор основных фосфатов меди (II) и двузамещенного фосфата аммония в 73%-ной фосфорной кислоте. Процесс отверждения композиций проводили в два этапа: первоначальная выдержка при комнатной температуре (20-25 °С) в течение 24 часов с последующей термической обработкой при 80 °С на протяжении 4 часов. Модификатор, представляющий собой гомогенный раствор фосфатов в фосфорной кислоте, вводили в смолу в широком диапазоне концентраций: H_3PO_4 – 0,25–9,42 ч., $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – 0,25–0,86 ч., порошок гидроксид-ортофосфата меди – $(0,28\text{--}14,35) \cdot 10^{-2}$ ч. на 100 ч. ЭД-20. Количество отвердителя ТЭТА составляло 10 ч. из расчета эквимольного соотношения функциональных групп. В отвержденном состоянии все полученные полимерные образцы были непрозрачными и имели синюю окраску различных оттенков. Результаты физико-механических испытаний на изгиб выявили сложную, нелинейную зависимость прочностных характеристик от количества введенного модификатора. Существенное падение таких показателей, как модуль упругости, предел прочности и относительное удлинение при разрушении, фиксировалось при высоких (≥ 5 мас.%) концентрациях добавки. Оптимальный комплекс свойств был зафиксирован для образцов, содержащих 1,5 мас.% CuHPO_4 в составе модификатора. При максимальной доле модификатора модуль упругости достигал 3,9 ГПа, в то время как прочность на изгиб и деформация при разрушении снижались со 98,4 до 51 МПа и с 3,6% до 1,2% соответственно. Предполагается, что ухудшение механических свойств связано с явлением микрофазового расслоения, инициируемого реакцией между компонентами модификатора, смолой и отвердителем, что косвенно подтверждается потерей прозрачности материала. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) излома образца с 1,5 мас.% модификатора (раствор CuHPO_4 в смеси $\text{H}_3\text{PO}_4:(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 10:1$) показало наличие гетерогенной двухфазной структуры. Полимерная матрица разрушалась по хрупкому механизму с формированием характерного «ручьистого» рельефа. Вторая фаза была представлена изометричными микрочастицами размером 4-14 мкм, которые, как предполагается, являются продуктом химической реакции модификатора с компонентами композиции.

Огнезащитная эффективность фосфата меди была подтверждена измерениями кислородного индекса (КИ). Превышение значения КИ над уровнем 21 об.% наблюдалось при введении от 1 мас.% модификатора, а при концентрации 8 мас.% КИ достигало 25,1 об.%. Для наиболее насыщенных модификатором образцов была установлена категория стойкости к горению в соответствии с ГОСТ 28157-2018. При испытаниях на вертикальное горение образцы либо самопроизвольно затухали после удаления горелки, либо горели непродолжительное время. Суммарная продолжительность горения после двух поджигов не превысила 30 секунд, что соответствует высшей категории огнестойкости ПВ-0.

Полученные результаты демонстрируют высокий потенциал применения композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20, модифицированной растворами фосфатов меди и аммония, в качестве связующих для создания конструкционных полимерных композиционных материалов с пониженной горючестью, например, для строительной индустрии.

Исследование выполнено за счёт средств программы развития ВолгГТУ (из средств программы развития «Приоритет 2030» по соглашению № 075-15-2025-063) в рамках научного проекта № 17/634-24.

Литература

1. Середина, М. А. Снижение пожарной опасности полимерных материалов различной химической природы / М.А. Середина // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2021. – № 5(395). – С. 126-132.
2. Li, Junwei & Zhao, Haihan & Liu, Huaiyin & Sun, Jichang & Wu, Jing & Liu, Quanyi & Zheng, Yun & Zheng, Penglun. (2023). Recent advances in metal-family flame retardants: a review. RSC Advances. 13. 22639-22662. 10.1039/D3RA03536K.
3. Salasinska, K., Celiński, M., Mizera, K., Kozikowski, P., Leszczyński, M. K., & Gajek, A. Synergistic effect between histidine phosphate complex and hazelnut shell for flammability reduction of low-smoke emission epoxy resin. Polymer Degradation and Stability, 2020.
4. Богданова, В.В. Механизм огнезадерживающего действия азот- и фосфорсодержащих антипиренов в полимерах различных классов / В. В. Богданова, О.И. Кобец, О. Н. Буряя // Журнал Белорусского государственного университета. Химия. – 2023. – № 1. – С. 3-19.

УСКОРЕНИЕ БИОДЕГРАДАЦИИ ПРИ СОЗДАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ И КОМПОЗИТОВ

^{1,2}Масталыгина Е.Е., ^{1,2}Пантюхов П.В., ^{1,2}Попов А.А.

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова»,
г. Москва, Россия

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,
г. Москва, Россия

Аннотация. Рассмотрены различные подходы к созданию биоразлагаемых полимерных материалов с учетом факторов, определяющих их стойкость к деградации. Особое внимание уделено смесевым и композиционным материалам, имеющим особую структуру, способствующую диффузии веществ извне.

Ключевые слова: биodeградация, биоразлагаемые полимеры, композиционные материалы, полимерные смеси.

ACCELERATION OF BIODEGRADATION BY OBTAINING POLYMER MIXTURES AND COMPOSITES

^{1,2}Mastalygina E.E., ^{1,2}Pantukhov P.V., ^{1,2}Popov A.A.

¹ Plekhanov Russian University of Economics, Moscow, Russia

² Emanuel Institute of Biochemical Physics Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Abstract. Various approaches to creating biodegradable polymeric materials are considered, taking into account the factors that determine their resistance to degradation. Particular attention is paid to blends and composite materials with a developed structure that facilitates the diffusion of substances from the outside.

Keywords: biodegradation, biodegradable polymers, composite materials, polymer mixtures.

В последние пару десятилетий активно развивается направление разработки биоразлагаемых (или биodeградируемых) полимерных материалов. Биodeградируемые полимерные материалы востребованы для создания изделий разового пользования или с коротким жизненным циклом [1]. Как правило, термин «биodeградация» используется в более широком смысле и обозначает необратимый процесс изменения физико-химической структуры материала под действием микроорганизмов, характеризуемый потерей целостности и снижением исходных свойств материала, а также уменьшением молекулярной массы полимера. Однако, до сих пор нет четкого регламентирования сроков полного разложения так называемого «биоразлагаемого» полимерного материала [2]. Кроме того, в различных стандартах рекомендовано использовать разные критерии оценки степени деградации материала.

Авторы работы считают целесообразным избегать оценки биodeградации изолированно

от других процессов деградации под действием абиотических факторов окружающей среды (кислорода, воды, света, температуры и др.). Важно понимать, что попадая в естественную среду после выхода из эксплуатации, полимерный материал подвергается воздействию целого комплекса факторов [3-4].

Можно выделить три группы переменных, обуславливающих стойкость или, напротив, подверженность полимерного материала деградации: 1) внешние факторы воздействия и агрессивность окружающей среды; 2) химическая природа материала, в т.ч. молекулярное строение полимера или полимеров в составе материала; 3) структура материала, в том числе фазовая структура, надмолекулярное строение полимера и масштабный факторов.

Исходя из вышеперечисленных внутренних факторов влияния, можно предложить два основных подхода к стабилизации или увеличению способности к деградации полимерных материалов: 1) направленное регулирование химического состава материала и изменение химического строения макромолекул полимера; 2) изменение морфологии материала, в том числе путем создания смесей с низкомолекулярными и высокомолекулярными соединениями, без направленного изменения химического состава и строения.

Первый подход является очевидным направлением получения материалов с заданными свойствами. Вариацией первого подхода можно считать введение добавок, стимулирующих окислительную деструкцию макромолекул [5-6]. В случае со вторым подходом возникает масса неоднозначных вопросов. В данной работе будет рассмотрен именно второй подход к направленному повышению способности полимерных материалов к деградации в целом и биodeградации в частности.

По результатам многих исследований было показано, что скорость деградации полимерного материала в значительной степени зависит от доступности этого материала, то есть подверженности объемной эрозии и возможности диффузии деградантов в толщу материала. Таким образом, один из эффективных подходов к ускорению процессов деградации является создание полимерных смесей и наполненных композитов. Формирование гетерогенной системы с межфазным слоем на границе полимер-полимер (в случае смесей) [7] и полимер-наполнитель (в случае дисперсно-наполненных композитов) [8] позволяет регулировать диффузионные свойства материала, увеличивая его доступность. Показано, что для таких материалов увеличивается степень водопоглощения, подверженность гидролизу и окислению матричного полимера/полимеров, способность к биообрастанию микроорганизмами. В смеси или композите один компонент может разрушаться первым, создавая большую площадь поверхности для более быстрого разрушения остального материала, выступая в качестве катализатора процесса разложения [9].

Важно отметить, что наблюдаемые закономерности обусловлены не только особой макроструктурой смеси, но изменением надмолекулярной структуры полимеров на границе раздела фаз. В целом можно выделить следующие механизмы акселерации способности к биodeградации при создании полимерных смесей и композитов: увеличение площади поверхности контакта с дeградантами и фазовое расслоение; увеличение адгезии микроорганизмов и облегчение биообращения; стимулирование гидролитического расщепления под действием продуктов дeградации менее стабильного компонента (автокатализ) [10]; увеличение реакционной способности молекул на границе раздела фаз.

Литература

1. Biodegradation in soil of commercial plastic bags labelled as “biodegradable” / E. Mastalygina, Z. Abushakhmanova, M. Poletto, P. Pantyukhov // *Materials Research*. - 2023. - Т. 26.
2. Открытые вопросы в области биоразложения биокomпозиционных материалов / П.В. Пантюхов, Е.Е. Масталыгина, З.Р. Абушахманова, Н.Г. Купинский, А.А. Попов // *Плехановский научный бюллетень*. - 2023. - № 2 (24). - С. 56-61.
3. Выявление превалирующих факторов биодеструкции полиолефиновых биокomпозитов / П.В. Пантюхов, В.А. Овчинников, А.А. Ольхов, Е.Е. Масталыгина, М.В. Подзорова, З.Р. Абушахманова, Н.Г. Купинский, А.А. Попов // В книге: *Экологические аспекты в науке и образовании. Материалы межвузовской научной конференции*. Москва, 2023. - С. 51-52.
4. Факторы, определяющие биоразлагаемость композиций на основе полиолефинов и целлюлозосодержащих наполнителей / Е.Е. Масталыгина, Н.Н. Колесникова, А.А. Попов // *Перспективные материалы*. - 2015. - № 9. - С. 39-52.
5. Oxo-additives for polyolefin degradation: kinetics and mechanism E.A. Mamin, P.V. Pantyukhov, A.A. Olkhov // *Macromol.* - 2023. - Т. 3, № 3. - С. 477-506.
6. Кинетические особенности окислительной деструкции полиэтилена при добавлении стеаратов различных переходных металлов / В.А. Овчинников, З.Р. Абушахманова, Е.Е. Масталыгина, П.В. Пантюхов, Э.А. Мамин, Н.Г. Купинский, А.А. Попов // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. - 2024. - № 1. - С. 31-36.
7. Исследование закономерностей формирования структуры и характера взаимодействия полиэтилена и поликапролактона в смесях / З.Р. Абушахманова, Е.Е. Масталыгина, П.В. Пантюхов, А.А. Ольхов, С.Д. Бровина, М.Ю. Гуйван, А.А. Попов // *Журнал физической химии*. - 2024. - Т. 98, № 7. - С. 3-12.
8. Композиционные материалы на основе полиэтилена и лигноцеллюлозных наполнителей структура и свойства / П.В. Пантюхов, Т.В. Монахова, А.А. Попов // *Башкирский химический журнал*. - 2012. - Т. 19, № 2. - С. 111-117.
9. Van der Zee M., Zijlstra M., Kuijpers L.J., Hilhorst M., Molenveld K., Post W. The effect of biodegradable polymer blending on the disintegration rate of PHBV, PBS and PLA in soil // *Polymer Testing*. - 2024. - Vol. 140. - P. 108601.
10. Oosterbeek R.N., Kwon K.-A., Duffy P., McMahon S., Zhang X.C., Best S.M., Cameron R.E. Tuning structural relaxations, mechanical properties, and degradation timescale of PLLA during hydrolytic degradation by blending with PLCL-PEG // *Polymer Degradation and Stability*. - 2019. - Vol. 170. - P. 109015.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЖАРОБЕЗОПАСНЫХ ВСПЕНЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КИРПИЧНОЙ ПЫЛЬЮ

¹Мостовой А.С., ¹Щербаков А.С., ¹Свиткина В.В., ²Бекешев А.З.

¹ Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

² Актюбинский региональный университет имени К. Жубанова, г. Актобе, Казахстан

Аннотация. Исследования показали, что использование техногенного отхода - пыли от производства керамического кирпича, в сочетании с антипиренами трикрезилфосфатом и декабромдифенилоксидом обеспечивает формирование вспененных эпоксидных композитов с улучшенной структурой и функциональными свойствами. Определены рациональные условия вспенивания и модификации, позволяющие достичь однородной пористой структуры с закрытыми ячейками, повышенной механической прочности до 1,1–1,8 МПа при 10%-ной деформации, термической стабильности при повышении температуры начала термодеструкции до 306 °С и огнестойкости – кислородный индекс до 44 %. Рейтинг UL-94 достигает V-0 за счёт эффективного взаимодействия наполнителя с матрицей, образования защитного коксового слоя и снижения теплопроводности (0,030–0,042 Вт/(м·К)). Вовлечение промышленных отходов подчёркивает экологическую значимость композитов, перспективных для применения в различных отраслях промышленности.

Ключевые слова: вспененные эпоксидные композиты, техногенные отходы, кирпичная пыль, антипирены, структура, механические свойства, термическая стабильность, огнестойкость, теплопроводность.

STUDY OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF FIRE-SAFE FOAMED EPOXY COMPOSITES MODIFIED WITH BRICK DUST

¹Mostovoy A.S., ¹Shcherbakov A.S., ¹Svitkina V.V., ²Bekeshev A.Z.

¹ Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Engels, Russia

² K. Zhubanov Aktobe Regional State University, Aktobe, Kazakhstan

Abstract. Research has shown that the utilization of technogenic waste—dust from ceramic brick production - in combination with flame retardants tricresyl phosphate and decabromodiphenyl ether enables the formation of foamed epoxy composites with enhanced structure and functional properties. Optimal conditions for foaming and modification have been determined, facilitating the achievement of a uniform porous structure with closed cells, increased mechanical strength up to 1.1–1.8 MPa at 10% deformation, thermal stability by elevating the onset temperature of thermal destruction to 306 °C, and fire resistance with an oxygen index up to 44%, along with a UL-94 rating reaching V-0, owing to effective interaction between the filler and the matrix, formation of a protective coke layer, and reduction in thermal conductivity (0.030–0.042 W/(m·K)). The incorporation of industrial wastes underscores the environmental significance of these composites, which hold promise for applications across various industrial sectors.

Keywords: epoxy oligomer, structure, modification, aluminosilicate microspheres, surface functionalisation, properties.

В условиях глобального экологического кризиса и дефицита ресурсов актуальна разработка инновационных строительных материалов, отвечающих принципам устойчивого развития. По данным ООН и Европейской комиссии, ежегодный объем техногенных отходов превышает 2,5 млрд. тонн, создавая нагрузку на среду и требуя стратегий утилизации [1]. Строительная отрасль нуждается в повышении энергоэффективности, где важны материалы с низкой теплопроводностью, прочностью и огнестойкостью. Традиционные теплоизоляторы, как пенополистирол и минвата, имеют недостатки в экологичности и долговечности, стимулируя поиск полимерных альтернатив.

Полимерные композиты на основе эпоксидных смол обладают высокой адгезией, химической стойкостью и возможностью модификации, что делает их перспективными для различных применений. Эпоксидные олигомеры при отверждении формируют трехмерные сетчатые структуры, обеспечивающие отличные механические свойства. Вспененные эпоксидные композиты сочетают низкую плотность (обычно 0,1–0,5 г/см³) с низкой теплопроводностью (0,03 – 0,05 Вт/(м·К)) и хорошей звукоизоляцией, конкурируя с традиционными материалами, такими как полиуретановые пены. Эти материалы находят применение в строительстве, авиастроении, автомобильной промышленности и электронике. Однако их использование ограничено высокой стоимостью сырья и склонностью к горению, что требует введения антипиренов и наполнителей для улучшения их свойств [2–4].

Эффективным подходом к повышению экологичности и снижению себестоимости является использование техногенных отходов в качестве наполнителей. Такие отходы, как зола уноса, шлаки или пыль от производства кирпича, могут улучшать механические и термические характеристики композитов. В частности, пыль от производства керамического кирпича, состоящая из мелкодисперсных частиц (3–6 мкм) с высоким содержанием оксидов кремния и алюминия, выступает в роли армирующего агента, повышая прочность и термическую стабильность. Комбинированное использование с антипиренами позволяет достигать высокого кислородного индекса (LOI) и рейтинга огнестойкости UL-94 V-0, минимизируя выделение токсичных веществ [4,5].

Несмотря на прогресс, оптимизация структуры вспененных систем с отходами недостаточно изучена. Настоящее исследование разрабатывает композиты на кирпичной пыли с антипиренами, анализируя влияние на структуру, свойства и экологию. Материалы перспективны для строительства, транспорта, способствуют ресурсосбережению и снижению нагрузки на среду.

В качестве полимерной матрицы использовалась эпоксидная смола марки ЭД-20,

модифицированная трикрезилфосфатом и отверждаемая полиэтиленполиамином. В роли наполнителя применялась мелкодисперсная пыль от производства керамического кирпича с размером частиц 3–6 мкм. Вспенивание композитов проводилось с использованием газообразователя - карбоната аммония - при одновременном нагреве и отверждении смеси при температуре 100°C. Для повышения огнестойкости в состав дополнительно вводили антипирены: трикрезилфосфат и декабромдифенилоксид.

Структура кирпичной пыли и полученных образцов изучалась методами сканирующей электронной и оптической микроскопии. Термостабильность и коксообразование оценивались с помощью термогравиметрического анализа. Огнестойкость определялась по кислородному индексу (LOI) и в соответствии со стандартом вертикального горения UL-94. Кроме того, проводились механические испытания на сжатие, а также измерение коэффициента теплопроводности.

Результаты исследований подтвердили эффективность предложенного метода получения вспененных эпоксидных композитов. Применение одновременного нагрева и отверждения в процессе вспенивания обеспечило формирование однородной структуры, характеризующейся закрытыми ячейками и низким коэффициентом вариации плотности (менее 1,2%). Введение техногенного наполнителя в виде кирпичной пыли существенно повысило механические характеристики: прочность при 10%-ной деформации достигла 1,1–1,8 МПа, что на 80–85 % превышает аналогичные показатели исходных систем.

Кроме того, использование кирпичной пыли заметно улучшило термическую стабильность композитов, повысив температуру начала основного этапа разложения полимера с 256 до 260 °C. Дополнительное введение антипиренов - трикрезилфосфата и декабромдифенилоксида - усилило этот эффект: температура начала термодеструкции сместилась до 306°C. При пиролизе значительно возрос коксовый остаток - до 28,7%, что указывает на усиление защитного действия при горении.

Антипирены обеспечили существенный рост кислородного индекса до 44%, соответствующего высокому уровню огнестойкости, подтвержденному рейтингом UL-94 V-0 без каплепадения. Установлено, что эти модификаторы эффективно замедляют горение за счет образования стабильного защитного коксового слоя на поверхности материала, который уменьшает тепловой поток к полимеру и ограничивает диффузию кислорода в зону горения. Это приводит к значительному увеличению времени устойчивости материала к открытому пламени.

Таблица 1 – Свойства вспененных эпоксидных полимеров

| Состав, масс.ч., отвержденный 15 масс.ч. ПЭПА | γ , кг/м ³ | $\varphi_{\text{п}}$ | $\varphi_{\text{г}}$ | W_v , % | W_s , см ³ /м ² | В, % | $\sigma_{\text{сж}}$, МПа |
|--|---------------------------------|----------------------|----------------------|--------------|--|------|----------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 100 ЭД-20 + 2 КА + 50 Кирпичная пыль | 195 | 0.16 | 0.84 | 2.6 | 138 | 0.51 | 1.8±0,080 |
| 100 ЭД-20 + 3 КА + 50 Кирпичная пыль | 162 | 0.13 | 0.87 | 8.4 | 402 | 1.47 | 1.4±0,070 |
| 100 ЭД-20 + 5 КА + 50 Кирпичная пыль | 120 | 0.10 | 0.90 | 9.9 | 459 | 2.22 | 1.1±0,060 |
| 100 ЭД-20 + 40 ТКФ + 3 КА + 50 Кирпичная пыль + 5 ДБДФО | 132 | 0.11 | 0.89 | 7.1 | 385 | 2.56 | 1.2±0.065 |
| 100 ЭД-20 + 40 ТКФ + 3 КА + 50 Кирпичная пыль + 10 ДБДФО | 118 | 0.09 | 0.91 | 6.3 | 338 | 3.25 | 1.0±0.052 |
| 100 ЭД-20 + 40 ТКФ + 3 КА + 50 Кирпичная пыль + 15 ДБДФО | 100 | 0.08 | 0.92 | 5.1 | 315 | 3.61 | 0.9±0.035 |

Примечание: γ - кажущаяся плотность; $\varphi_{\text{п}}$ – содержание полимерной фазы; $\varphi_{\text{г}}$ – содержание газовой фазы; W_v - водопоглощение по отношению к первоначальному объему; W_s - водопоглощение по отношению к первоначальной полной поверхности; В – влагопоглощение; $\sigma_{\text{сж}}$ - напряжение 10% сжатия.

Полученные вспененные композиты продемонстрировали низкий коэффициент теплопроводности в диапазоне 0,030–0,042 Вт/(м·К), что позволяет отнести их к классу А теплоизоляционных материалов. Введение модификаторов и наполнителей улучшило теплоизоляционные свойства, благодаря созданию равномерной пористой структуры и снижению общей теплопроводности. Кроме того, использование кирпичной пыли и антипиренов не только повышает функциональные характеристики, но и снижает себестоимость материалов за счет вовлечения вторичных ресурсов.

Таким образом, предложенные композиционные материалы обладают высокой механической прочностью, огнестойкостью, термостабильностью и теплоизоляционными свойствами, что делает их перспективными для широкого применения в строительстве, авиастроении, автомобильной промышленности и других отраслях. Их использование способствует снижению экологической нагрузки и рациональному освоению техногенных отходов.

Исследование было профинансировано Комитетом по науке Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № BR24992882).

Литература

1. Girge, A. и др. Industrial waste filled polymer composites – A review // Materials Today: Proceedings. 2021. Т. 47. С. 2852–2863.

2. Bifulco, A. и др. Recent advances in flame retardant epoxy systems containing non-reactive DOPO based phosphorus additives // *Polymer Degradation and Stability*. 2022. Т. 200. С. 109962.
3. Zhao, X. и др. Upcycling of waste epoxy thermosets to robust polyurethane foams via an in situ degradation-foaming process // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023. Т. 11, № 2. С. 109363.
4. Selvaraj, V.K. и др. Sustainable development of bioepoxy composites reinforced with recycled rigid polyurethane foam for mechanical, thermal, acoustic, and electromagnetic applications in a circular economy approach // *Scientific Reports*. 2025. Т. 15, № 1. С. 8295.
5. Van der Veen I., de Boer J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis // *Chemosphere*. 2012. Т. 88, № 10. С. 1119–1153.

УДК 678.7-1: 678.017

ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МИКРОСФЕР: КОМПЛЕКСНОЕ ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ, ТЕРМОСТОЙКОСТИ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ

¹Мостовой А.С., ¹Щербаков А.С., ¹Свиткина В.В., ²Бекешев А.З.

¹ Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

² Актюбинский региональный университет имени К. Жубанова, г. Актобе, Республика Казахстан

Аннотация. Исследования показали, что функционализация алюмосиликатных микросфер аминоксусной кислотой обеспечивает их равномерное диспергирование в эпоксидной матрице, существенно влияя на процессы отверждения и структуру композитов. Определена рациональная концентрация функционализированных микросфер (0,1 масс.ч.), обеспечивающая значительное увеличение прочности, ударной вязкости, модуля упругости и термической стабильности материала за счёт эффективного химического взаимодействия на границе раздела фаз матрица-наполнитель, а также лучшего распределения частиц в объёме матрицы. Использование золы уноса теплоэлектростанций для получения микросфер подчёркивает экологическую значимость композитов, перспективных для применения в авиационной, автомобильной, строительной и электронной отраслях.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, структура, модификация, алюмосиликатные микросферы, функционализации поверхности, свойства.

EPOXY COMPOSITES BASED ON FUNCTIONALISED ALUMOSILICATE MICROSPHERES WITH AMINOACETIC ACID: COMPREHENSIVE IMPROVEMENT OF STRENGTH, HEAT RESISTANCE AND ENVIRONMENTAL EFFICIENCY

¹Mostovoy A.S., ¹Shcherbakov A.S., ¹Svitkina V.V., ²Bekeshev A.Z.

¹Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Engels, Russia

²K. Zhubanov Aktobe Regional State University, Aktobe, Kazakhstan

Abstract. Studies have shown that functionalisation of aluminosilicate microspheres with aminoacetic acid ensures their uniform dispersion in the epoxy matrix, significantly affecting the curing processes and structure of composites. The optimal concentration of functionalised microspheres (0.1 wt.%) has been determined, which provides a significant increase in strength, impact resistance, elastic modulus and thermal stability of the material due to effective chemical interaction at the matrix-filler phase boundary, as well as better particle distribution in the matrix volume. The use of fly ash from thermal power plants to produce microspheres emphasises the environmental significance of composites, which are promising for use in the aviation, automotive, construction and electronics industries.

Keywords: epoxy oligomer, structure, modification, aluminosilicate microspheres, surface functionalisation, properties.

Современные требования к конструкционным материалам в высокотехнологичных отраслях, таких как авиационная, автомобильная, строительная и электронная промышленность, подразумевают разработку полимерных композитов с оптимальным сочетанием прочности, долговечности, лёгкости и устойчивости к агрессивным воздействиям [1–3]. Эпоксидные композиты обладают уникальной способностью к направленной модификации свойств, что делает их одной из наиболее широко применяемых полимерных матриц [2,4,5]. Однако, их применение ограничивается недостаточной прочностью межфазного взаимодействия между матрицей и наполнителями, а также ограниченной термической стабильностью и ударной вязкостью, что требует инновационных методов модификации.

Перспективным подходом является введение алюмосиликатных микросфер (АСМ), получаемых из золы уноса теплоэлектростанций (ТЭС). АСМ характеризуются низкой плотностью, высокой термической и химической стабильностью, относительно малым размером частиц, а также сферической формой, способствующей улучшению изотропных свойств композитов [6,7]. Экологическая значимость АСМ обусловлена переработкой промышленных отходов: зола уноса представляет серьёзную проблему для окружающей среды, и её использование в качестве сырья способствует устойчивому развитию и снижению экологического воздействия [7].

Эффективность АСМ в эпоксидных системах определяется качеством межфазного взаимодействия. Недостаточная адгезия приводит к снижению механических характеристик и долговечности материала при циклических нагрузках или в агрессивных средах. Для преодоления этого предлагается химическая функционализация поверхности АСМ аминоксусной кислотой, чьи функциональные группы обеспечивают химические связи с эпоксидной матрицей, усиливая адгезию и формируя прочную межфазную зону [8,9]. Это позволяет улучшить механические свойства (прочность, модуль упругости, ударную вязкость) и термическую стабильность, что критично для эксплуатации в сложных условиях.

Настоящее исследование фокусируется на разработке эпоксидных композитов с

функционализированными АСМ. Изучается влияние модификации на межфазное взаимодействие, процессы отверждения и эксплуатационные характеристики с целью определения оптимальных параметров для максимального улучшения свойств. Полученные материалы перспективны для применения в указанных отраслях и способствуют решению экологических задач.

В качестве полимерной матрицы использовалась эпоксидная смола марки ЭД-20, модифицированная трихлорэтилфосфатом для придания пластифицирующего и огнезащитного эффектов, и отверждённая полиэтиленполиамином. В роли модификатора и наполнителя применялись алюмосиликатные микросферы сферической формы размером 30–60 мкм, полученные из золы теплоэлектростанций. Для повышения адгезии к эпоксидной матрице поверхность микросфер подвергалась функционализации в 5%-ном водном растворе аминоксусной кислоты, для их равномерного распределения использовали ультразвуковую обработку длительностью 15 минут с частотой 22 кГц и мощностью 400 Вт, полученную смесь перемешивали при температуре 80 °С в течение 12 часов на магнитной мешалке со скоростью 100 об./мин.

АСМ и полученные композиты, содержащие от 0,1 до 50 масс.ч. необработанных и функционализированных АСМ, исследовались комплексом структурно-механических и термических методов: сканирующей электронной микроскопии (SEM), инфракрасной спектроскопии (FT-IR), рентгеноструктурного анализа (XRD), термогравиметрического анализа (TGA), дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), динамического механического анализа (DMA). Механические характеристики оценивались по результатам испытаний на изгиб, растяжение, соответствующие модули упругости, твёрдость и ударную вязкость.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что функционализация алюмосиликатных микросфер аминоксусной кислотой способствует формированию четко выраженной межфазной зоны, которая играет ключевую роль в механизмах разрушения и распределении механических напряжений в композите. Введение малого количества функционализированных АСМ (0,1 масс. ч.) позволяет более чем в два раза повысить ударную вязкость материала, в то время как химическая модификация наполнителя обеспечивает одновременный рост предела прочности при изгибе до 130 МПа и модуля упругости до 3270 МПа. Подобное сочетание усиления прочностных характеристик и вязкости разрушения встречается редко в полимерных системах и обусловлено эффективным поглощением энергии деформации за счет развитой интерфазной области, что подтверждается данными динамического механического анализа.

Кроме того, наблюдаемое повышение жесткости композитов не приводит к ухудшению

демпфирующих свойств; напротив, модуль хранения возрастает до 9235 МПа, а температура стеклования увеличивается в результате ограничения сегментальной подвижности полимерных цепей на границе раздела фаз. Улучшенная адгезия микросфер к матрице подавляет инициацию и рост микротрещин, тем самым повышая эксплуатационную надежность материала под действием циклических нагрузок и температурных колебаний, что особенно актуально для конструкций в агрессивных средах.

Функционализация микросфер также ускоряет процессы отверждения полимерной матрицы, проявляясь в повышении степени конверсии, сокращении времени гелеобразования с 45 до 36 мин и увеличении энтальпии реакции с 484 до 598 Дж/г. Такие изменения указывают на активное химическое взаимодействие между функциональными группами аминокислотной кислоты на поверхности АСМ и эпоксидными группами матрицы, что способствует установлению прочных ковалентных связей и, в конечном итоге, объясняет наблюдаемое улучшение механических характеристик композитов.

Данные термогравиметрического анализа демонстрируют рост выхода коксового остатка при термоокислительной деструкции: при добавлении 0,1 масс. ч. функционализированных АСМ его содержание увеличивается с 2,4 до 11,3 масс. %. Кроме того, функционализация приводит к сдвигу температуры начала интенсивной потери массы с 180 до 204°C, что подтверждает повышение термической стабильности материала. Эти эффекты имеют особое значение при создании огнестойких и теплозащитных композиционных систем, где требуется повышенная устойчивость к высоким температурам.

Разработанный подход к поверхностной модификации алюмосиликатных микросфер аминокислотной кислотой обеспечивает комплексное улучшение эксплуатационных свойств эпоксидных композитов, включая механические, термические и динамические характеристики. Полученные результаты подчеркивают перспективность таких материалов для применения в высокотехнологичных отраслях промышленности, таких как авиастроение, автомобилестроение, строительство и электроника, с учетом их экологической ориентированности на использование отходов теплоэлектростанций.

Исследование было профинансировано Комитетом по науке Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № BR24992882).

Литература

1. Chandra Dubey S., Mishra V., Sharma A. A review on polymer composite with waste material as reinforcement // Materials Today: Proceedings. 2021. Т. 47. С. 2846–2851.
2. Gonçalves F.A.M.M. и др. Influence of fillers on epoxy resins properties: a review // J Mater Sci. 2022. Т. 57, № 32. С. 15183–15212.
3. Matykiewicz D. Hybrid Epoxy Composites with Both Powder and Fiber Filler: A Review of Mechanical and Thermomechanical Properties // Materials. 2020. Т. 13, № 8.

4. Alhazmi W.H. и др. Tribological and Mechanical Properties of Epoxy Reinforced by Hybrid Nanoparticles // Lat. Am. j. solids struct. Individual owner, 2021. Т. 18. С. e361.
5. Bazan, P. и др. The Influence of Copper Oxide Particle Size on the Properties of Epoxy Resin // Applied Sciences. 2024. Т. 14, № 6.
6. Alterary, S.S., Marei N.H. Fly ash properties, characterization, and applications: A review // Journal of King Saud University - Science. 2021. Т. 33, № 6. С. 101536.
7. Kuźnia, M. A Review of Coal Fly Ash Utilization: Environmental, Energy, and Material Assessment // Energies. 2025. Т. 18, № 1.
8. Chen, P. и др. Synergetic effect of fly ash cenospheres and multi-walled carbon nanotubes on mechanical and tribological properties of epoxy resin coatings // Journal of Applied Polymer Science. John Wiley & Sons, Ltd, 2021. Т. 138, № 32. С. 50789.
9. Nguyen, T.A., Pham T.M.H. Study on the Properties of Epoxy Composites Using Fly Ash as an Additive in the Presence of Nanoclay: Mechanical Properties, Flame Retardants, and Dielectric Properties // Journal of Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd, 2020. Т. 2020, № 1. С. 8854515.

УДК 678.01

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НАПОЛНЕННЫХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИМ ШЛАМОМ

¹Нуртазина А.С., ²Плакунова Е.В.

¹Актюбинский региональный университет имени К. Жубанова,
г. Актобе, Республика Казахстан

²Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,
г. Энгельс, Россия

Аннотация. Установлено, что введение отходов гальванических производств в эпоксидный композит влияет на процессы структурообразования в полимерной матрице. Отмечено значительное повышение максимальной температуры отверждения, благодаря чему обеспечивается прохождение процесса отверждения в условиях, не требующих жестких ограничений.

Ключевые слова: эпоксидная смола, модификация, пластификатор, наполнитель, свойства.

STUDY OF THE PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITES FILLED WITH NICKEL-CONTAINING SLUDGE

¹ Nurtazina A.S., ² Plakunova E.V.

¹K. Zhubanov Aktobe Regional University, Aktobe, Kazakhstan

²Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University
of Saratov, Engels, Russia

Abstract. It has been established that the introduction of galvanic waste into an epoxy composite affects the structure formation processes in the polymer matrix. A significant increase in the maximum curing temperature is noted, ensuring the curing process occurs under conditions that do not require strict restrictions.

Keywords: epoxy resin, modification, plasticizer, filler, properties.

Благодаря совокупности технологических преимуществ, высоким показателям диэлектрической проницаемости, химической инертности и способности функционировать в широком температурном диапазоне, эпоксидные заливочные и пропиточные компаунды находят обширное применение в таких отраслях, как электротехника, радиотехника, электроника и химическая промышленность. Однако материалы на основе немодифицированных эпоксидных олигомеров зачастую характеризуются недостаточной стабильностью и низкими эксплуатационными характеристиками [1–2].

Одним из перспективных направлений повышения характеристик композиционных материалов является использование, как пластифицирующих добавок, так и экономически выгодных и функционально эффективных наполнителей, в число которых входят отходы гальванических производств, одним из наиболее опасных источников загрязнения природы являются гальванические отходы, содержащие частицы тяжелых металлов, вопросы утилизации которых решены не в полной мере [3].

В связи с этим, целью данной работы является изучении возможности применения никельсодержащего шлама в качестве наполнителя эпоксидных материалов. Объекты исследования: гальваношлам с высоким содержанием никеля, химический состав которых представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав исследуемых наполнителей

| Компонент | Концентрация, % | | | | | | | |
|--------------|-----------------|------|---|------|------|------|----|----|
| | Ni | Fe | A | Zn | Cu | Co | Pd | Cr |
| Гальваношлам | 92,09 | 7,10 | - | 0,28 | 0,27 | 0,26 | - | - |

Пластификаторы позволяют целенаправленно регулировать свойства композиционных материалов, как на этапе переработки, так и в процессе, и по завершении отверждения. Отверждение многокомпонентных систем представляет собой сложный, многостадийный процесс, сопровождающийся формированием пространственно-сшитой полимерной сетки и развитием её внутренней структуры. Поскольку данные процессы протекают одновременно, они оказывают взаимное влияние на кинетику и механизм протекания друг друга.

Введение пластификатора дибутилфталата (ДБФ) в эпоксидный олигомер существенно влияет на процессы структурообразования эпоксидного полимера (рис.1), что проявляется в значительном уменьшении продолжительности гелеобразования (с 48 до 20 мин.) и продолжительности отверждения (с 56 до 40 мин.), также отмечено увеличение максимальной температуры отверждения со 104 до 142°C (табл. 2).

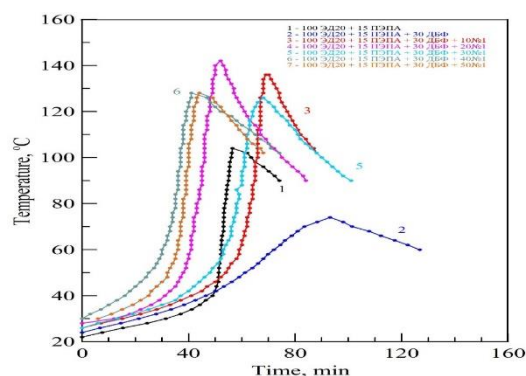


Рисунок 1 – Изменение температуры в процессе отверждения эпоксидного олигомера при соотношении компонентов в масс. ч.

Таблица 2 - Характеристики процесса отверждения эпоксидных композиций

| Состав композиции, мас. ч., отвержденной 15 мас. ч. ПЭПА | Время гелеобразования, $\tau_{гел}$, мин | Время отверждения, $\tau_{отв}$, мин | Температура отверждения, T_{max} , °C | Степень отверждения, X, % |
|--|---|---------------------------------------|---|---------------------------|
| 100 ЭД-20 | 48 | 56 | 104 | 98 |
| 100 ЭД-20+30 ДБФ | 32 | 94 | 74 | 97 |
| 100 ЭД-20+30ДБФ + +10ГШ(Ni) | 30 | 70 | 136 | 97 |
| 100 ЭД-20+30 ДБФ+ +20 ГШ(Ni) | 26 | 50 | 142 | 96 |
| 100 ЭД-20+30 ДБФ+ +30 ГШ(Ni) | 36 | 68 | 126 | 96 |
| 100 ЭД-20+30 ДБФ+ +40 ГШ(Ni) | 20 | 40 | 128 | 96 |
| 100 ЭД-20+30 ДБФ+ +50 ГШ(Ni) | 28 | 46 | 128 | 95 |

При анализе влияния наполнителя на свойства сетчатых полимеров следует учитывать, что отверждение композиции происходит в присутствии твёрдой фазы с развитой поверхностью. Такая поверхность способна оказывать значительное влияние на кинетику поликонденсационной реакции, а также на формирование фазовой морфологии материала. Существенное значение при этом имеют процессы адсорбционного взаимодействия компонентов олигомерной системы с поверхностью наполнителя [2].

Следует отметить, что в эпоксидных композициях никельсодержащий шлам ведет себя как активный наполнитель, повышающий физико-механические характеристики (табл. 3).

Таблица 3 - Влияние наполнителя на физико-механические свойства эпоксидного композита

| Состав композиции, мас. ч., отвержденной 15 мас. ч. ПЭПА | Прочность при растяжении, МПа | Модуль упругости при растяжении, МПа | Изгибающее напряжение, МПа | Модуль упругости при изгибе, МПа | Ударная вязкость, кДж/м ² |
|--|-------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 100 ЭД-20 | 29 | 1130 | 74 | 2446 | 87 |

| Состав композиции, мас. ч., отвержденной 15 мас. ч. ПЭПА | Прочность при растяжении, МПа | Модуль упругости при растяже- нии, МПа | Изгиба- ющее напря- жение, МПа | Модуль упругости при изги- бе, МПа | Ударная вязкость, кДж/м ² |
|--|--|---|--|---|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 100 ЭД-20+30 ДБФ + +10ГШ(Ni) | 23 | 1323 | 34 | 2385 | 24 |
| 100 ЭД-20+30 ДБФ+ +20 ГШ(Ni) | 22 | 1626 | 85 | 2257 | 73 |
| 100 ЭД-20+30 ДБФ+ +30 ГШ(Ni) | 25 | 1623 | 34 | 2682 | 42 |
| 100 ЭД-20+30 ДБФ+ +40 ГШ(Ni) | 26 | 1746 | 40 | 2399 | 29 |
| 100 ЭД-20+30 ДБФ+ +50 ГШ(Ni) | 25 | 1653 | 37 | 2775 | 35 |

Примечание: коэффициент вариации по свойствам 4-6 %.

Таким образом, установлена практическая эффективность и обоснованность применения никельсодержащего шлама в качестве наполнителя эпоксидной смолы. Проведённые исследования показали улучшение физико-механических характеристик полученных композитов, что, в свою очередь, расширяет потенциальные области их применения в различных отраслях промышленности.

Литература

1. Исследование свойств эпоксидных полимерматричных материалов, наполненных хромитовой рудой / А.С. Нуртазина, Н.В. Теслина, А.С. Мостовой, Ю.А. Кадыкова // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент: материалы VIII Международной научно-инновационной молодежной конференции, Тамбов. 27-28 октября 2016 г. - Тамбов, 2016. - С. 131-133.
2. Мостовой, А.С. Модифицирование эпоксидных полимерных материалов олеиновой кислотой / Мостовой А.С. // Перспективные материалы. – 2015.- №4. - С.33-37.
3. Основы энергоресурсоэффективной экологически безопасной переработки гальванических шламов / Е.Н. Лазарева, Л.Н. Ольшанская, Е.А. Татаринцева и [др.]// Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: сборник материалов IX Международной конференции "Композит-2022". - Энгельс: Изд-во ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2022. - С. 280-282.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УПАКОВКИ КОЛБАСНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Полетаева А.Н., Капитанчук С.Е., Соловьева Д.Р.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), г. Москва, Россия

Аннотация. Работа посвящена получению и исследованию гигиенических характеристик полимерного композиционного материала для упаковки колбасных изделий из основы синтетических полимеров на различной текстильной основе. Разработан базовый рецепт полимерного лицевого полимерного слоя и выбраны различные текстильные материалы в качестве основы.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, полиамид упаковка колбасных изделий, полимерные пленки, гигиенические свойства.

PRODUCTION AND RESEARCH OF THE PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS FOR PACKAGING SAUSAGE PRODUCTS

Poletaeva A.N., Kapitanchuk S.E., Soloveva D.R.

The Kosygin State University of Russia, Moscow, Russia.

Abstract. The work is devoted to obtaining a composite material for packaging sausages and studying its hygienic properties. It also involves developing a basic recipe for a polymer composite material based on a solution of copolymer PA 6/66 plasticized with glycerin.

Keywords: polymer composite materials, packaging of sausages, polymer films, hygienic properties, polyamide.

Анализ современного рынка упаковочной продукции и методов защиты мясных продуктов показал высокую потребность в инновационных упаковочных решениях. Современная упаковка должна не только обеспечивать надёжную защиту продукта от внешних воздействий, но и выполнять маркетинговую функцию, привлекая внимание потребителей и выделяя товар среди аналогов на полке. [1]

Эффективность упаковочных решений напрямую зависит от выбора материала. Например, использование полиамидных плёнок позволяет увеличить срок хранения вареных колбасных изделий до 60 суток, в то время как традиционная натуральная оболочка обеспечивает сохранность продукта лишь в течение 5 суток. Это демонстрирует критическую важность правильного подбора упаковочных материалов для обеспечения длительного срока годности и сохранения качества продукции [2,3].

Несмотря на то, что рынок упаковочной продукции перенасыщен, потребительский спрос стимулирует появление новых решений. Универсальной упаковкой для колбасных

изделий может выступить композиционный материал [3].

Полимерные композиционные материалы завоевали значительную популярность в сфере производства оболочек для колбасных изделий, благодаря возможности объединения преимуществ различных синтетических компонентов. Ярким примером служит полиамид, который, несмотря на свою эффективность, как кислородного барьера, обладает способностью пропускать пар и влагу, а при взаимодействии с продуктом теряет часть своих защитных характеристик [4].

В связи с этим перспективным решением является создание композиционного материала, состоящего из лицевого полимерного слоя и текстильной основы (рис.1).



Рисунок 1 – Пример композиционной упаковки

Целью данного исследования является создание упаковки для колбасных изделий из полимерных композиционных материалов (на основе текстильного материала с полимерным покрытием).

В работе в лабораторных условиях были получены композиционные материалы с полимерным слоем, нанесенным на различные текстильные основы: 100% хлопок (ХБ), 100% полиэфирное волокно (полиэстер, ПЭ) и смесовая ткань 50% хлопок, 50% полиэфирное волокно (полиэстер).

В качестве полимера для лицевого слоя композиционного материала был выбран сополимер ПА 6/66 марки АК 60/40 (РФ) ГОСТ 2224-438-02099342-87, так как этот широко используемый в пищевой промышленности полимер отлично подходит для производства упаковки колбасных изделий. Данная марка является спирто-водорастворимой. Пластификатором жесткоцепного полиамида выступал пищевой глицерин (ГЦ) дистиллированный ГОСТ 6824–96 (5–20 масс. ч %).

Раствор полиамида с пластификатором при 80 градусах наносится на заранее подготовленную текстильную основу методом полива, после чего раклей осуществляется равномерное распределение раствора по поверхности ткани. Далее, материал помещался в сушильный шкаф, затем образцы охлаждались при комнатной температуре.

Для исследования гигиенических свойств полимерных композиционных материалов

были выбраны следующие гигиенические характеристики: паропроницаемость, гигроскопичность и влагоотдача.

Экспериментальные данные для расчёта гигиенических характеристик приведены в таблице 1.

Таблица 1. Экспериментальные данные для расчета паропроницаемости, гигроскопичности и влагоотдаче

| № | Наименование образца | Гигроскопичность, % | Влагоотдача, % | Паропроницаемость, мг/(см ² · ч) |
|---|--|---------------------|----------------|---|
| 1 | ПА + Глицерин 5 масс. ч. + ХБ основа | 3,2532 | 2,9467 | 1,431 |
| 2 | ПА + Глицерин 5 масс. ч. + ХБ/ПЭ основа | 2,6910 | 2,6517 | 0,961 |
| 3 | ПА + Глицерин 5 масс. ч. + ПЭ основа | 2,1194 | 2,2687 | 4,344 |
| 4 | ПА + Глицерин 10 масс. ч. + ХБ основа | 2,8444 | 3,0042 | 6,382 |
| 5 | ПА + Глицерин 10 масс. ч. + ХБ/ПЭ основа | 3,3302 | 3,3302 | 1,223 |
| 6 | ПА + Глицерин 10 масс. ч. + ПЭ основа | 2,7615 | 3,0846 | 1,432 |
| 7 | ПА + Глицерин 20 масс. ч. + ХБ основа | 5,8952 | 6,1378 | 0,408 |
| 8 | ПА + Глицерин 20 масс. ч. + ХБ/ПЭ основа | 6,7740 | 6,6973 | 0,845 |
| 9 | ПА + Глицерин 20 масс. ч. + ПЭ основа | 6,4098 | 4,5687 | 0,321 |

Экспериментальные данные паропроницаемости, приведены на рисунке 2. Выявлено, что паропроницаемость на основе смесовой ткани (хлопок 50%, полиэстер 50%) самая низкая и почти не зависит от количества пластификатора, а зависит от типа основы. Экспериментальные данные по определению гигроскопичности и влагоотдаче приведены на рисунке 3.

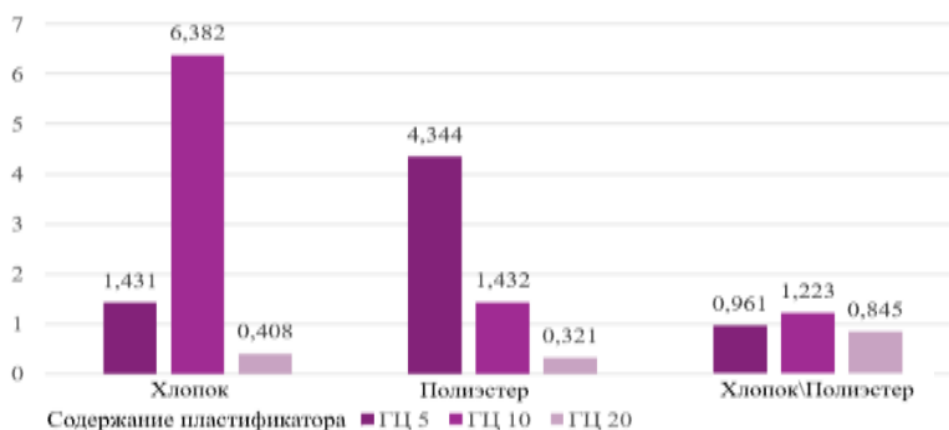


Рисунок 2 – Зависимость паропроницаемости (мг/см²·ч) композиционных материалов от количества пластификатора и вида текстильной основы

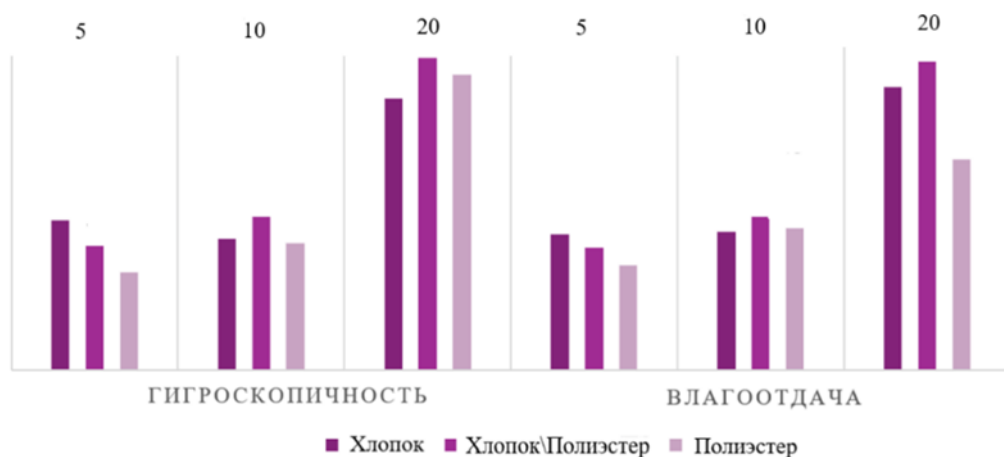


Рисунок 3 – Показатели гигроскопичности и влагоотдачи композиционных материалов в зависимости от количества пластификатора и вида текстильной основы

Таким образом, в работе на основании теоретических и лабораторных исследований был предложен состав полимерного композиционного материала в качестве упаковки колбасных изделий. Установлено, что с увеличением содержания пластификатора гигроскопичность и влагоотдача растет. Также на изменение показателей существенно влияет тип текстильной основы. У образцов, где в качестве текстильной основы был выбран 100% хлопок (ХБ) показатель паропроницаемости высокий - 1,431, а у образца на смесовой основе (ХБ 50%+ПЭ 50%) показатель паропроницаемости низкий - 0,961.

Литература

1. Насонова, В.В. Колбасные оболочки: разнообразие и конкуренция видов / В.В.Насонова, П.М. Голованова, Н.М. Ревуцкая // Все о мясе. - 2012. - № 1. - С. 4–6.
2. Карманова О. В., Андреева Е. Г., Куприянова А. В. и др. Разработка технологии получения текстильного материала с полимерным покрытием, предназначенного для упаковки колбасных изделий // Техника и технология пищевых производств. - 2020. - Т.50. - №2. – С. 244–254.
3. Колбасные оболочки: разнообразие и конкуренция видов. В. В. Насонова, канд. техн. наук, П.М. Голованова, канд. техн. наук, Н.М. Ревуцкая, ГНУ ВНИИМП им. В. М. Горбатова Россельхозакадемии.
4. Кильдеева, Н.Р. Полимерные композиционные материалы для упаковки пищевых продуктов / Н.Р. Кильдеева, И.Ш Абдуллин. // Вестник технологического университета. - 2015. - Т.18. - №8. – С. 115–120.

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ОГНЕСТОЙКИХ ПЛЕНОК,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ АНТИПИРЕНАМИ В ВИДЕ
МАСТЕРБАТЧЕЙ И ФТОРЭЛАСТОМЕРОМ**

Прокофьев И. Г., Коваленко Г. М.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования Российский государственный университет
им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), г. Москва, Россия

Аннотация: Рассмотрены поверхностные свойства полимерных экструзионных материалов на основе полиэтилена, модифицированных антипиренами различного состава в виде мастербатчей. Поверхностные свойства материалов улучшали путем добавления фторэластомера. Проведен анализ материалов методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), приведены результаты оценки шероховатости поверхности.

Ключевые слова: мастербатч, полимерный композиционный материал, антипирены, полимерная электроизоляция.

**SURFACE PROPERTIES OF POLYETHYLENE FIRE-RESISTANT FILMS MODIFIED
BY VARIOUS ANTI-IRRIGANTS IN THE FORM OF MASTER BATCHES AND
FLUORELASTOMER**

Prokofev I. G., Kovalenko G. M.

The Kosygin State University of Russia, Moscow, Russia

Abstract: The surface properties of polymer extrusion materials based on polyethylene modified with flame retardants of various compositions in the form of masterbatches are considered. The surface properties of the materials were improved by adding a fluoroelastomer. The materials were analyzed using atomic force microscopy (AFM), and the results of surface roughness assessment are presented.

Keywords: masterbatch, polymer composite material, flame retardants, polymer electrical insulation.

С развитием урбанизации и увеличением ассортимента строительных материалов неминуемо расширяется рынок использования кабельной продукции. Изоляционная оболочка токопроводящего кабеля изготавливается преимущественно из органических полимерных композиций на основе полиэтилена (ПЭ) или пластикатов поливинилхлорида (ПВХ). Поскольку полиолефины являются самыми крупнотоннажными полимерами и имеют довольно низкую стоимость по сравнению с другими полимерами, около 10% изготавливаемого в мире ПЭ (более 5 млн. тонн в год) используется для выпуска кабельной продукции [1]. Полиолефиновая электроизоляция обладает весьма ценным комплексом свойств: исключительно высокие диэлектрические характеристики в широком интервале температур, химическая стойкость, значительная теплостойкость, прочность, небольшой удельный вес и т. д. В составе группы полиолефинов, ПЭ, как термопластичный полимер,

может быть переработан методами экструзии, литья под давлением и другими, однако, в силу своей химической природы, является горючим материалом (кислородный индекс 18,4; теплота сгорания 46,5 мДж/кг). Основным браком кабельной продукции является нарушение изоляционной оболочки. Защитная полимерная оболочка растрескивается, образуются трещины и спиралевидные «вспучины» за счет длительного действия циклов нагрева и охлаждения, а также возможного попадания влаги или воздуха в процессе производства кабелей. Такое изменение физико-механических свойств и падение диэлектрических свойств может привести к возгоранию. В связи с этим применение антипиренов для повышения устойчивости к воспламенению полимерной кабельной изоляции становится актуальной задачей. Использование антипиренов не только улучшает огнестойкость полимеров, но и позволяет сохранить их первоначальные физические и химические свойства, что критически важно для поддержания качества электрокабелей.

Наиболее эффективным методом придания кабельным изделиям противопожарных свойств и соответствия необходимому уровню огнестойкости по рейтингу V-0 (Международный стандарт горючести пластмасс UL94) является модификация полимера на стадии изготовления продукции путем введения в полимерную матрицу полимерного композиционного материала (ПКМ) в виде антипирена-мастербатча. Использование мастербатчей позволяет изменять дозирование антипирена в зависимости от требуемых параметров на соответствие противопожарному стандарту. Содержание антипиреновых компонентов (галогенсодержащих или безгалогеновых минеральных антипиренов) в составе мастербатча довольно высокое (30-60%) зависит непосредственно от вида антипирена, механизма его действия, толщины готового изделия. Такое высокое содержание наполнителя затрудняет равномерное диспергирование антипирена в объеме полимерной кабельной изоляции в процессе экструзии, приводит к агломерации частиц на поверхности изделия, что может привести к нарушению целостности электроизоляции и браку готовой продукции. Актуальным решением для устранения этой проблемы может быть улучшение реологических характеристик и более равномерное распределение наполнителя в полимере. Достичь этого можно за счет варьирования показателя текучести расплава основной полимерной матрицы и мастербатча [2], а также применения специальных технологических добавок на основе фторэластомеров (РРА), оказывающих положительное влияние на процесс экструзии и поверхностные свойства полимера [3].

На базе производственного предприятия ООО «ПОЛИСТОМ» (Россия) были получены ПКМ на основе антипиренов в виде мастербатчей и полимерной матрицы - полиэтилена высокого давления (ПЭВД) марки 15803-020 (ПАО «Казаньоргсинтез», Россия) с различными действующими веществами в количестве 32 об. ч. В качестве антипиренов

использовали декабромдифенилоксид (ICL Industrial Products, Израиль), меламин (ПАО «Метафракс кемилас», Россия), гидроксид алюминия (ОК «РУСАЛ», Россия). Для синергетического эффекта были добавлены в количестве 2 об. ч. борат цинка марки ZNB-35S (Akdeniz Chemson, Турция) для безгалогеновых антипиренов и трихлорид сурьмы («Globalsources Asia Limited», Китай) для галогенсодержащего антипирена. Смесь всех составляющих компонентов (премиксы) предварительно смешивались в высокоскоростном лабораторном смесителе марки LMX10-VS (ООО «TECHLABSYSTEMS», США). Процесс производства мастербатчей проводился на линии грануляции, включающей двухшнековый экструдер с низким напряжением сдвига марки «Leistritz» (Германия).

На выдувном экструдере рукавного типа марки CMJ-400 (Китай) были получены огнестойкие экструзионные пленки (содержание различных антипиренов 15 об.ч.) и пленки с дополнительной модификацией PPA (0,3 об.ч.). Для оценки микроструктуры поверхности и степени дисперсности и агрегации антипиреновых частиц в полимерной матрице, а также влияния на эти характеристики, введенного в состав PPA, был проведен анализ методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). При сравнительном анализе поверхности пленок выявлено, что модифицированные PPA пленки обладают более сглаженной микроповерхностью, что отмечается индексом средней шероховатости – таблица 1.

Таблица 1 – Средняя шероховатость поверхности пленок

| № | Наполнение пленочного материала | Средняя шероховатость, нм |
|---|---|---------------------------|
| 1 | ПЭВД + (Декабромдифенилоксид-32% + Sb ₂ O ₃ -2%) | 70,1 |
| 2 | ПЭВД + (Декабромдифенилоксид-32% + Sb ₂ O ₃ -2% + 0,3% PPA) | 45,9 |
| 3 | ПЭВД + (Меламин-32% + борат цинка -2%) | 37,2 |
| 4 | ПЭВД + (Меламин-32% + борат цинка -2% + 0,3 % PPA) | 34,5 |
| 5 | ПЭВД + (Гидроксид алюминия-32% + Борат цинка 2%) | 46,9 |
| 6 | ПЭВД + (Гидроксид алюминия-32% + Борат цинка 2% + 0,3% PPA) | 26,7 |

Можно сделать вывод о том, что модифицирование PPA улучшает реологические свойства и отражается на поверхностности пленочных материалов. Средняя шероховатость у модифицированного образца пленки с галогенсодержащим антипиреном улучшилась на 35% (было 70,1 нм, стало 45,9 нм), у образцов пленок с гидроксидом алюминия улучшилась на 43% (было 46,9 нм, стало 26,7 нм). Самый незначительный результат улучшений отмечается у модифицированных пленок с меламином – 8% (средняя шероховатость уменьшилась от 37,2 нм до 34,5 нм). Скорее всего это связано с тем, что гидроксид алюминия и декабромдифенилоксид (ДКДФО) имеют изначально более крупный размер частиц, которые агломерируются на поверхности пленок в крупные конгломераты. Модифицирование

фторэластомером позволяет добиться более равномерного распределения частиц действующих веществ антипиренов в объеме полимерного материала, что ведет к улучшению поверхностных характеристик, способствует созданию более ровной, эластичной и гладкой структуре. Трещин, гелеобразования и визуальных повреждений материала не выявлено.

Литература

1. Миткевич, А.С. Кабельные композиции на основе полиэтилена и поливинилхлорида. Тенденции развития в России / А.С. Миткевич, Н.Г. Паверман, А.Н.Елагина //Кабели и провода. – 2007. – №1(302). – С.3–7.
2. Раувендааль, К. Экструзия полимеров / под ред. А. Я. Малкина. - Санкт-Петербург: Профессия, 2010. - 762 с.
3. Amos S.E., Giacoletto G.M., Horns J.H., Lavallee C., and Woods S.S., in «Plastics Additives Handbook», H.Zweifel (Ed.), 5Th Edition, Carl Hanser Publishers, Munich (2000).

УДК 677.074

ОГНЕЗАЩИТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ШЕРСТЯНЫХ ТКАНЕЙ ДЛЯ СПЕЦОДЕЖДЫ МЕТАЛЛУРГОВ

Сапронова Т.В., Бесшапошникова В.И.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), г. Москва, Россия

Аннотация. В работе представлены результаты огнезащитной модификации шерстяных тканей фосфорсодержащими замедлителями горения афламмитом APF, метилфосфонамидом и фогинолом. Установлена высокая эффективность огнезащиты шерстяных тканей с предварительной обработкой ВЧЕ плазмой воздуха пониженного давления и последующей модификации растворами замедлителей горения.

Ключевые слова: шерстяные ткани, огнезащитная модификация, свойства.

FIRE-RESISTANT MODIFICATION OF WOOL FABRICS FOR WORKERS SPECIAL CLOTHING

Sapronova T.V., Besshaposhnikova V.I.

The Kosygin State University of Russia, Moscow, Russia

Abstract: This paper presents the results of flame-retardant modification of wool fabrics with phosphorus-containing flame retardants: aflammit APF, methylphosphonamide, and foginol. High flame retardancy efficiency was demonstrated for wool fabrics pre-treated with low-pressure high-frequency plasma and subsequent modification with flame retardant solutions.

Keywords: flame retardant modification, fabrics, properties

Анализ рынка отечественных и зарубежных текстильных материалов для спецодежды металлургов показал широкое применение грубосуконных шерстяных и смесовых тканей,

сочетающих шерсть с синтетическими волокнами. Однако ткани из этих волокон являются горючими, и характеризуются высокой скоростью горения и токсичностью продуктов пиролиза, поэтому возникает необходимость огнезащитной модификации тканей для спецодежды металлургов, которая эксплуатируется в экстремальных условиях повышенных температур и выплеска расплава металла. В связи с вышесказанным, в работе для придания огнезащитных свойств полушерстяным тканям в качестве замедлителей горения (ЗГ) использовали афламмит APF (APF), метилфосфонамид (МФА) и фогинол (ФОГ), которые представляют собой фосфорсодержащие соединения.

Инновационным направлением в технологии огнезащиты текстильных материалов является применение физических методов воздействия на структуру волокнистых материалов, с целью повышения эффективности технологии огнезащиты и качества продукции, не только огнестойкости, но и других свойств волокон и тканей [1-3].

В работе для интенсификации процесса огнезащитной модификации, ткани подвергали предварительной обработке высокочастотной емкостной низкотемпературной (ВЧЕНТ) плазмой пониженного давления (ПД), затем модифицировали раствором ЗГ по классической технологии плюсования.

Для модификации с ВЧЕНТ плазмой ПД образцы тканей крепили на раме, помещали в плазмотрон и обрабатывали плазмой воздуха в течение 180 с. Затем образцы погружали в 10% раствор смачивателя Киолокс ВАТ при температуре 65 ± 5 °C с последующим отжимом, затем обрабатывали модифицирующим раствором содержащем: 20% ЗГ и 1% фосфорной кислоты и 10% сшивающий реагент Rucon FAS, при температуре раствора 95 ± 5 °C, в течение 180 ± 5 с, с последующим отжимом и сушкой при температуре 105-110°C до влажности 8-10% и термообработкой при температуре 160 ± 5 °C в течение 80-120 с. Затем ткань промывали водой с мягчителем, для удаления избытка реагентов и придания мягкого грифа и окончательно сушили при температуре 105-110°C.

Для определения эффективности технологии огнезащиты с ВЧЕНТ плазмой ПД, проводили модификацию по второму способу, методом плюсования без обработки плазмой.

Результаты исследования свойств модифицированной шерстяной ткани показали (таблица 1), что огнезащита с предварительной обработанной ткани ВЧЕНТ плазмой воздуха ПНД, и последующей модификацией 20% раствором ЗГ, является более эффективной, по сравнению с технологией плюсования. Привес ЗГ в ткани превышает на 3,3-5,4% при модификации МФА и на 1,3-3,2% для APF и ФОГ, по сравнению с модификацией методом плюсования без обработки плазмой.

Отмечено, что после пятикратной стирки привес ЗГ в образцах, огнезащищенных по технологии с ВЧЕНТ плазмой ПНД, снижается не более чем на 2%, кислородный индекс

остается высоким 28-29,5%об, время остаточного горения и тления не наблюдается, длина обугленного участка не превышает 2 см. Это позволяет отнести огнезащищенные образцы в категорию трудновоспламеняемых текстильных материалов.

Таблица 1 - Показатели свойств шерстяной ткани, огнезащищенной разными способами

| Номер образца | Состав образца, % | Рр, Н | Lp, % | КИ, %об | | Ms, г/м ² |
|---|-------------------------|----------|-------|-----------|----------------|----------------------|
| | | | | до стирки | после 5 стирок | |
| 1 | 100Ш, исходная | 761 /745 | 25/29 | 24,0 | 24,0 | 400,0 |
| 2 | Ш100, обработка плазмой | 773/761 | 24/27 | 24,0 | 24,0 | 400,0 |
| Модификация с ВЧЭНТ плазмой воздуха ПНД | | | | | | |
| 3 | 76,5Ш, 23,5 МФА | 748/737 | 28/32 | 30,5 | 29,5 | 494,0 |
| 4 | 83,8Ш, 16,2 АРФ | 754/730 | 29/33 | 29,5 | 28,5 | 464,8 |
| 5 | 85,9Ш, 14,1 ФОГ | 703/694 | 30/34 | 29,0 | 28,0 | 456,4 |
| Модификация методом плюсования | | | | | | |
| 6 | 82,5Ш, 17,5 МФА | 662/677 | 29/33 | 28,0 | 26,5 | 470,0 |
| 7 | 87,2Ш, 12,8 АРФ | 682/672 | 30/34 | 28,0 | 26,0 | 451,2 |
| 8 | 88,5Ш, 11,5 ФОГ | 644/639 | 32/36 | 27,5 | 25,5 | 446,0 |

Примечание: КИ – кислородный индекс; Ms – поверхностная плотность; Ш – шерсть; Рр - разрывная нагрузка; Lp - разрывное удлинение; коэффициент вариации по прочностным свойствам 3,8-4,4 %

Образцы, модифицированные по технологии плюсования, после пятикратной стирки теряют огнезащитный эффект, КИ менее 27%об. Высокую устойчивость огнезащитного эффекта объясняет тот факт, что, как известно [3], модификация под воздействием ВЧЭНТ плазмой ПНД приводит к увеличению поверхностной энергии волоконобразующих полимеров. Кроме того, бомбардировка заряженными ионами плазмообразующего газа приводит к образованию на поверхности полимерного волокна свободных радикалов, которые способны взаимодействовать с реакционноспособными группами замедлителей горения, что обеспечивает химическое взаимодействие замедлителя горения с кератином шерсти. Это подтверждают данные электронной микроскопии, ИКС и ДТА.

Исследование влияния модификации на физико-механические свойства шерстяной ткани показало (таблица 1), что модификация методом плюсования на 10-15% снижает прочность ткани при одноосном растяжении до разрыва. При огнезащитной модификации с ВЧЭНТ плазмой ПНД разрывная нагрузка огнезащищенных образцов снижается незначительно, на 1-2% для тканей с афламмитом АРФ и метилфосфонамидом, и не более 7% - для тканей с фогинолом. Для объяснения данной закономерности, обработке ВЧЭНТ плазмой ПНД подвергли исходную шерстяную ткань арт. 3122. Установлено, что плазменная модификация приводит к повышению прочности ткани на 12-16 Н, вероятно, за счет

структурирования и упорядочения макромолекул кератина в структуре волокон под направленным воздействием ВЧЭНТ плазмы. В результате огнезащитная модификация в меньшей степени оказывает негативное воздействие на прочность шерстяной ткани.

Огнезащитная модификация на 8-15% повышает жесткость модифицированных тканей, по сравнению с исходной тканью. Истирание по плоскости всех образцов до и после модификации более 23000 циклов. Гигроскопичность снижается на 7-39% в зависимости от способа огнезащиты, вероятно, это обусловлено тем, что реакционно-способные полярные группы вступили во взаимодействие с замедлителем горения, в результате гидрофильность волокон снизилась. Тем не менее, гигроскопичность полушерстяных тканей остается высокой 6,8-8,9% и отвечает нормативным требованиям. Незначительно на 8,9-17% снижается воздухопроницаемость огнезащищенных тканей за счет усадки на 3,8% и уплотнения структуры тканей в процессе модификации и термообработки.

Таким образом, установлено влияние ВЧЭНТ плазмы воздуха ПНД на сорбционный процесс, структуру и свойства шерстяных волокон и тканей. Ткани характеризуются высокими показателями огнестойкости и прочности, что позволяет отнести их в категорию трудновоспламеняемых.

Литература

1. Бесшапошникова, В.И. Научные основы и инновационные технологии огнезащиты текстильных материалов: Монография, РИО РГУ им. А.Н. Косыгина, 2018. – 188 с. <https://elibrary.ru/item.asp?id=36270318>
2. Зубкова, Н.С. Огнезащита текстильных материалов / Н.С. Зубкова, Н.И. Константинова. – М.: Ин-т информац. технологий, 2008. – 228 с.
3. Гайнутдинов, Р.Ф. Научно-технологические основы управления показателями качества материалов для одежды специального назначения : дис. ... д-ра техн. наук : 2.6.16. / Гайнутдинов Руслан Фаридович. – Казань, 2024. – 541 с.

УДК 678.7:667.6

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ АНТИКОРРОЗИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ГАЗОПРОВОДОВ

Симбирцев Я.М., Борисова Н. В., Бычкова Е.В.

Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

Аннотация. На основе анализа современных антикоррозионных покрытий для наружной поверхности систем газопроводов как зарубежных, так и отечественных производителей установлена возможность использования покрытия на основе поливинилхлорида и хлорированного полиэтилена для применения в проблемных участках магистральных

газопроводов, неимеющих возможности детального обследования.

Ключевые слова: полимерное покрытие, галоуплен, модификация, поливинилхлорид, хлорированный полиэтилен, магистральный газопровод, коррозия, экология

COMPARATIVE ANALYSIS OF HALOGEN-CONTAINING POLYMER COATINGS FOR ENSURING ANTI-CORROSION SAFETY OF GAS PIPELINES

Simbirtsev Y.M., Borisova N.V., Bychkova E.V.

Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Engels, Russia

Abstract: Based on an analysis of modern anti-corrosion coatings for the external surfaces of gas pipeline systems from both foreign and domestic manufacturers, the possibility of using a coating based on polyvinyl chloride and chlorinated polyethylene for use in problematic sections of main gas pipelines that cannot be subjected to detailed inspection has been established.

Keywords: polymer coating, haloplen, modification, polyvinyl chloride, chlorinated polyethylene, main gas pipeline, corrosion, ecology

Аварии на магистральных газопроводах — это не просто технические неполадки, а события, имеющие многомиллиардные экономические, серьезные социальные и катастрофические экологические последствия.

Нарушение изоляционного покрытия является ключевой первопричиной подавляющего большинства аварийных ситуаций на газотранспортных системах. Существующие покрытия для магистральных газопроводов имеют ограниченный срок службы и подвержены разрушению, приводящему к коррозионным авариям с катастрофическими последствиями.

Для повышения долговечности действующей системы газопроводов и снижения ее коррозии перспективно:

- разработка и внедрение покрытий нового поколения, устойчивых к растрескиванию, УФ-излучению, перепадам температур и агрессивным средам.
- совершенствование технологий нанесения для обеспечения бесшовного и равномерного покрытия без дефектов.

Возможность использования полимерных покрытий определяется их способностью противостоять агрессивным примесям в газе (H_2S , CO_2 , влага), высоким температурам и давлениям, механическим нагрузкам. Традиционные покрытия (полиэтилен или эпоксидные) остаются базовыми, но наиболее перспективны инновационные и специализированные материалы, которые продлевают срок службы до 50 и выше лет, снижают затраты на обслуживание и минимизируют риски аварий.

Галогенсодержащие полимерные композиции, такие как фторполимеры (например, политетрафторэтилен) и хлорированные полимеры (например, поливинилхлорид - ПВХ, или хлорированный ПВХ - ХПВХ), считаются перспективными для антикоррозионной защиты

систем газопроводов благодаря комплексу уникальных свойств, которые обеспечивают надежную барьерную защиту от коррозии в агрессивных средах. Эти материалы особенно эффективны для внешних и внутренних покрытий трубопроводов, транспортирующих природный газ, который может содержать примеси, такие как сероводород (H_2S), углекислый газ (CO_2), влагу и другие коррозионно-активные вещества.

В связи с этим целью данной работы является обоснование выбора галогенсодержащей полимерной композиции, предназначенной для антикоррозионной защиты системы газопроводов.

В настоящее время для обеспечения гидроизоляции с противокоррозионным эффектом наружных поверхностей фасонных изделий и запорной арматуры стальных трубопроводов газовой отрасли применяется полимерная композиция на основе хлорсульфированного полиэтилена, как зарубежного производителя фирма DuPont Hypalon® США, так и отечественного Галоплен Россия фирма Экотек [1]. Преимущества и недостатки антикоррозионных покрытий на основе ХСПЭ разных производителей приведены в таблице 1.

Данные таблицы показывают, что ХСПЭ, представляет собой материал премиум-класса для экстремальных условий, где требуются его превосходная долговечность, стойкость к УФ и гибкость. Следует отметить, ХСПЭ, в частности галоплен, произведенный в России, мало отличается от хипалона фирмы DuPont. Однако условия жестких санкций в отношении РФ заставляют отечественных производителей и потребителей газовой отрасли применять материалы, которые были бы произведены в России либо в дружественных странах.

Таблица 1 – Преимущества и недостатки антикоррозионных покрытий на основе ХСПЭ разных производителей [2-4]

| Критерий | ХСПЭ Hypalon® | ХСПЭ Галоплен |
|--|--|--|
| 1 | 2 | 3 |
| Стоимость | Высокая | Высокая |
| Стойкость к погодным условиям и УФ-излучению | Очень высокая. Лучший выбор для постоянного воздействия солнца, не выцветает, сохраняет свойства | Чувствительность к УФ излучению (без стабилизации): без дополнительных добавок разрушается на солнце |
| Химическая стойкость | Очень высокая. Устойчив к окислителям (например, хлору), сильным кислотам и щелочам | Не вступает в реакцию с почвенными кислотами, щелочами, и солями, содержащимися в дождевой воде |
| Температурный диапазон | От - 40°C до +120°C (кратковременно до +140°C). Сохраняет гибкость на морозе | Сохраняет гибкость и эластичность в диапазоне от - 60°C до +60°C включительно |

| Критерий | ХСПЭ Hupalon® | ХСПЭ Галоппен |
|-----------------------|---|--|
| 1 | 2 | 3 |
| Механические свойства | Очень гибкий, эластичный, с высокой прочностью на разрыв и устойчивостью к истиранию. Свойства стабильны во времени | Высокое сопротивление к разрыву и продавливанию при значительном относительном удлинении |
| Огнестойкость | Трудновоспламеняем | Температура плавления при 160-170°C, при открытом огне поддерживает горение |
| Цветовые решения | Широкая гамма ярких и стойких цветов, не выцветает | Производство в черном и белом цветах, реже - серый, коричневый в зависимости от сырья и области применения |
| Экологичность | Считается более безопасным и экологичным материалом | Безопасный не содержит тяжелых металлов, токсичных добавок |

На территории компрессорных станций отечественной газовой компании для снижения коррозионных процессов применяется противокоррозионное покрытие с высокими прочностными характеристиками «Галоппен», которое разрешено к применению и включено в «Реестр изоляционных материалов покрытий ОАО «Газпром». По показателям качества свойства исследуемого эпоксидно-каучукового покрытия «Галоппен» должны соответствовать техническим требованиям ТУ 2313-001-59879335-2014 «Наружное защитное противокоррозионное покрытие «Галоппен», разработанное ОАО «Газпром» (табл.2).

Таблица 2 – Основные технические требования покрытия «Галоппен» [5]

| Наименование показателя | Ед. изм. | Характеристика и норма |
|---|--------------------|------------------------------------|
| Толщина покрытия | мм | 2,0-4,0 |
| Диэлектрическая сплошность покрытия (отсутствие пробоя при электрическом напряжении) | кВ/мм | 5,0 |
| Прочность покрытия при ударе, при температурах: минус (30±3)°C, не менее плюс (20±5)°C, плюс (40±3)°C, не менее | Дж/мм | 3 5 |
| Адгезия к стали методом отрыва при температуре (20±5)°C, не менее | МПа | 7,0 |
| Переходное сопротивление покрытия в 3 %-ном растворе хлористого натрия, не менее - исходное при температуре (23±2)°C - через 100 сут. выдержки при температуре (60±3)°C | Ом· м ² | 10 ⁸ 10 ⁷ |
| Влагопоглощение (водопоглощение) после выдержки в воде при температуре (60±3)°C в течение 1000 ч, не более | % | 5,0 |
| Относительное удлинение при разрыве при температуре (20±5)°C, не менее | % | 5 |
| Прочность при разрыве при температуре (20±5)°C, не менее | % | 12 |

Из таблицы 2 видно, что галогенсодержащее антикоррозионное покрытие «Галоплен» отличается высокими прочностью, стойкостью к циклическим нагрузкам, диэлектрическим показателями и прочее. Однако следует отметить высокую стоимость данного защитного покрытия, низкую технологичность, что заставляет проводить поиск таких материалов, которые имели бы низкую стоимость при сохранении основных показателей, в том числе и антикоррозионных.

Разработка покрытия на основе модифицированных галогенсодержащих полимеров направлена на создание материала с принципиально новыми эксплуатационными характеристиками: повышенной механической прочностью, эластичностью при низких температурах и устойчивостью к агрессивным средам. Внедрение такого полимерного композита позволит многократно увеличить межремонтный интервал трубопроводов, значительно снизив эксплуатационные затраты и риски для людей и окружающей среды.

Такие покрытия могут быть получены на основе модифицированного поливинилхлорида (ПВХ), который на сегодняшний день является королем массового применения благодаря своей цене и универсальности.

Вторым полимером, который заслуживает внимания, является хлорированный полиэтилен (ХПЭ). ХПЭ - модифицированный полимер, полученный путем хлорирования полиэтилена (ПЭ). Процесс хлорирования меняет его молекулярную структуру, придавая ему уникальные свойства, которых нет у исходного ПЭ. Главное преимущество ХПЭ - его уникальный комплекс свойств: сочетание долговечности, стойкости к внешним воздействиям, огнестойкости и способности эффективно улучшать свойства других материалов. Это делает его незаменимым материалом в ответственных областях, где требуются надежность и безопасность.

Универсальностью ХПЭ является его хорошая совместимость с другими полимерами. ХПЭ широко используется не как самостоятельный материал, а как модифицирующая добавка к другим пластикам, таким как ПВХ для значительного повышения ударной вязкости и термостойкости жесткого ПВХ, в сочетании с огнестойкостью и долговечностью делает его востребованным материалом для изоляции и оболочек кабелей. Что говорит о перспективе создания в газовой отрасли антикоррозионных покрытий на основе модифицированного ПВХ/ХПЭ (табл.3).

Таблица 3 – Сравнительный анализ модифицированного ПВХ/ХПЭ и ХСПЭ

| Показатель | ХСПЭ | ПВХ/ХПЭ |
|-----------------------|---|---|
| 1 | 2 | 3 |
| Стойкость к УФ/погоде | Эталонная стойкость, дольше сохраняет цвет и гибкость | Хорошая (при условии введения стабилизаторов) |
| Температурный | От -40°С до +120°С | От -30°С до +90°С |

| Показатель | ХСПЭ | ПВХ/ХПЭ |
|--|---|---|
| 1 | 2 | 3 |
| диапазон | (кратковременно до +140°C) | (кратковременно до +110°C) |
| Химстойкость | Особенно выигрывает в стойкости к окислителям (хлор, перекись водорода) | Стоек к кислотам, щелочам, солям, многим растворителям |
| Мех. свойства/ гибкость | Гибкость и прочность сохраняются десятилетиями без изменений | Хорошие, но возможна миграция пластификатора со временем (5-10 лет) |
| Огнестойкость/ Кислородный индекс | Хорошая Кислородный индекс: 28-32% | Превосходная Кислородный индекс: 45-49% |
| Технологичность Процесс переработки | Сложная переработка 1. Требуется вулканизация (2-30 мин при 140-180°C) 2. Нужны вулканизующие агенты (оксиды металлов) 3. Ограниченный срок годности "сырца" (6-12 мес.) | Простая переработка 1. Не требует вулканизации 2. Смешивается с ПВХ и термопластами 3. Перерабатывается как термопласт (экструзия, литье) 4. Длительный срок хранения |
| Стоимость/ Аналитическая оценка | 350 - 600 руб./кг | 180 - 300 руб./кг |
| Ударная вязкость | Стандартная. Ударная вязкость: 15-25 кДж/м ² | Высокая. С модификацией ХПЭ 20 - 40 кДж/м ² |
| Общая ситуация | Производство отсутствует. Существуют только опытные партии и мелкосерийные эксперименты. 100% рынка зависит от импорта | Мощное, полноценное производство. Россия является крупным производителем и экспортером |

Данные таблицы 3 показывают, что введение ХПЭ в ПВХ матрицу позволяет повысить устойчивость к нагреву, атмосферо-, химстойкость, механические свойства при этом снижается существенно стоимость такого материала.

Таким образом, использование для газовых трубопроводов антикоррозионного покрытия на основе ПВХ/ХПЭ, которое будет конкурентоспособно по сравнению с ХСПЭ при сохранении существенного преимущества в стоимости и простоте монтажа, является перспективным. Выбор рецептуры и исследование полученных составов будут объектами последующего изучения.

Литература

1. Ивахнюк, С.Г. Анализ номенклатуры и рекомендации по использованию коррозионно-стойких конструкционных материалов в нефтегазовой отрасли //Научно-аналитический журнал «Вестник Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России». – 2022. – №. 1. – С. 11-21.
2. Абзальдинов, Х.С. Антикоррозионная защита газопромыслового оборудования: учебное пособие / Х. С. Абзальдинов, А. Ф. Яруллин, Н. Е. Темникова; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: Редакционноиздательский центр “Школа”, 2019. – 106 с.
3. DuPont Performance Polymers Nypalon® 20 Chlorosulfonated Polyethylene Rubber, Mineral

- Filled Compound. - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://lookpolymers.com/pdf/DuPont-Performance-Polymers-Hypalon-20-Chlorosulfonated-Polyethylene-Rubber-Mineral-Filled-Compound-nbspdiscon.pdf> (дата обращения 20.09.2025).
4. Types, Properties and Uses of Hypalon - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.inforubber.com/product/CSM/Hypalon%2020.pdf> (дата обращения 20.09.2025).
5. ТУ 2313-001-59879335-2014 «Наружное защитное противокоррозионное покрытие «Галопплен». – Введ. 2020-08-06. – М.: ООО «ПКМ», 2019. – 15 с.
6. Лавров, Н.А. Совмещение поливинилхлорида с полиэтиленом низкой плотности с использованием графт-сополимера хлорированного полиэтилена с метилакрилатом / Н. А. Лавров, Е. В. Белухичев // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).– 2019.– № 50(76).– С. 47-51.

УДК 547.458.61

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК ПОЛИКАПРОЛАКТОН - МОДИФИЦИРОВАННЫЙ КРАХМАЛ

Трифонова И.П., Подшивалова И.М., Бурмистров В.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
г. Иваново, Россия

Аннотация. Получены композитные пленки на основе биоразлагаемого синтетического полиэфира поликапролактона (ПКЛ) и модифицированного кукурузного крахмала. Модификацию крахмала олеиновой кислотой и глицерином осуществляли при ультразвуковом воздействии. Образование химической связи между крахмалом и модификатором подтверждено появлением в ИК спектрах полосы поглощения 1740 см^{-1} , характерной для карбонильной группы в сложных эфирах. Влияние крахмала на прочностные свойства пленок слабо зависит от модификации. Смачиваемость пленок зависит как от условий формования пленки, определяющих гладкость поверхности, так и от наличия микронеровностей в результате агрегации крахмальных гранул.

Ключевые слова: биоразлагаемость, кукурузный крахмал, поликапролактон, композиты

PREPARATION AND PROPERTIES OF BIODEGRADABLE COMPOSITE FILMS MADE WITH PCL-MODIFIED STARCH

Trifonova I.P., Podshivalova I.M., Burmistrov V.A.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
«Ivanovo State University of Chemical Technology», Ivanovo, Russia

Abstract: Composite films based on biodegradable synthetic polycaprolactone (PCL) and modified corn starch were obtained. Starch was modified with oleic acid and glycerol under ultrasonic irradiation. The formation of a chemical bond between the starch and the modifier was confirmed by the appearance of an absorption band at 1740 cm^{-1} in the IR spectra, characteristic of the carbonyl group in esters. The effect of starch on the strength properties of the films depends weakly on the modification. Film wettability depends both on the film formation conditions, which determine surface smoothness, and on the presence of microroughness resulting from the aggregation of starch granules.

Keywords: biodegradability, corn starch, polycaprolactone, composites

Биоразлагаемые пленки представляют большой интерес для замены упаковочных материалов на основе синтетических полимеров. Эти пленки обычно получают из природных полимеров, таких как крахмал, белки, целлюлоза и другие полисахариды [1-3], и считаются безопасными для упаковки пищевых продуктов [4]. Наиболее простой способ получения пленок на основе крахмала включает в себя получение гидрогеля крахмала с возможной его модификацией и последующую отливку тонкой пленки на поверхность-подложку. Не модифицированные крахмальные пленки отличаются хрупкостью, недостаточной прочностью и высоким влагопоглощением. Решением данной проблемы может быть химическая/физическая модификация крахмала и/или создание композиций крахмала с синтетическими биоразлагаемыми полимерами.

Модификацию кукурузного крахмала проводили ультразвуковой обработкой в среде олеиновой кислоты или глицерина на установке УЗДН-2Т при частоте 22 кГц в течении 2 минут, после чего крахмал отмывали спиртом. Образование химической связи между крахмалом и модификатором подтверждается появлением в ИК спектрах полосы поглощения 1740см^{-1} , характерной для карбонильной группы в сложных эфирах. Модифицированный и не модифицированный крахмал совмещали с раствором поликапролактона (ПКЛ) в хлороформе. Пленки получали поливом композиции на стекло с последующим удалением растворителя.

Для полученных пленок была определена прочность при растяжении и относительное удлинение. Результаты, представленные в таблице 1, демонстрируют резкое снижение указанных свойств при введении 35 % крахмала по массе.

Важнейшим свойством биоразлагаемых изделий является смачиваемость водой. В процессе эксплуатации желательно иметь изделия с гидрофобной поверхностью, тогда как для ускорения разложения в процессе утилизации более предпочтительна будет гидрофильная поверхность. Для пленок разного состава краевые углы смачивания поверхности водой были измерены при помощи тензиометра «Biolin Scientific». Капли воды наносились на поверхность плёнок в контролируемых объёмах с помощью микропипетки объёмом 100 мкл, а контактные углы измерялись с помощью программного обеспечения. Все измерения проводились трижды, в таблице 1 приведены средние значения.

Таблица 1 - Состав композиций ПКЛ-крахмал и свойства пленок на их основе

| Компоненты* | Массовое соотношение | Прочность при растяжении, МПа | Относит. удлинение, % | Угол смачивания Наружная/внутренняя поверхность |
|-------------|----------------------|-------------------------------|-----------------------|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| ПКЛ | 100:0 | 20,5 | 700 | 56 °/50° |

| Компоненты* | Массовое соотношение | Прочность при растяжении, МПа | Относит. удлинение, % | Угол смачивания Наружная/внутренняя поверхность |
|--------------------|----------------------|-------------------------------|-----------------------|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| ПКЛ:Крахмал_Гл | 65:35 | 8,6 | 140 | 72 °/58 ° |
| ПКЛ:Крахмал_Ок | 65:35 | 7,1 | 120 | 72 °/55 ° |
| ПКЛ:Крахмал не мод | 65:35 | 5,5 | 110 | 71 °/71 ° |

* - Гл – глицерин, Ок – олеиновая кислота.

Гидрофильность ПКЛ в основном связана с наличием сложноэфирных групп на поверхности пленки. В результате замены достаточно большой доли ПКЛ на крахмал смачиваемость поверхности пленки ухудшается. Большая гидрофобность характерна для более ровной поверхности пленки, формируемой в контакте со стеклянной подложкой. Наружная поверхность, формируемая в контакте с воздухом, имеет более выраженный рельеф, что не способствует растеканию капли. Модификация крахмала, вероятно, приводит к агрегации крахмальных гранул, что, в конечном итоге, так же приводит к возникновению микронеровностей на поверхности.

Таким образом, модификация поверхности крахмальных гранул и условия формования пленок вносят значительный вклад в свойства поверхности. Полученные экспериментальные данные можно использовать для усовершенствования рецептур пленок на основе крахмала с учетом их основных свойств, тем самым делая их более востребованными для создания упаковки.

Работа выполнена в рамках Государственного задания министерства науки и высшего образования РФ на выполнение НИР (тема № FZZW-2023-0009).

Литература

1. Galus, S. et al. Novel materials in the preparation of edible films and coatings—A review // Coatings. – 2020. – Т. 10. – №. 7. – С. 674.
2. Lu, X. et al. α -Cellulose-based films: effect of sodium lignosulfonate (SLS) incorporation on physicochemical and antibacterial performance //Cellulose. – 2021. – Т. 28. – №. 11. – С. 7243-7256.
3. Zhu, F. Polysaccharide based films and coatings for food packaging: Effect of added polyphenols //Food Chemistry. – 2021. – Т. 359. – С. 129871.
4. Embuscado, M. E., Huber K. C. Edible films and coatings for food applications. – New York, NY, USA: Springer, 2009. – Т. 9. – С. 169-208.

МЕМБРАННЫЕ ТКАНИ: СВОЙСТВА, КАЧЕСТВО, СООТВЕТСТВИЕ

¹Усачева М.Н., ¹Вилкова С.А., ²Борисова Н.В.

¹Общество с ограниченной ответственностью «ЦИК» Испытательный центр «Энтест»
г. Энгельс, Россия

²Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский
государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г.Энгельс, Россия

Аннотация. В работе рассмотрены виды мембранных тканей и их принципиальные отличия, классификация и установленные требования согласно нормативным документам. Проведённая систематизация параметров мембранных тканей с целью идентификации данного вида продукции позволит потребителю ориентироваться в ассортименте на рынке, а производителю отображать полную информацию при маркировке товара.

Ключевые слова: мембранная ткань, поровые и беспоровые мембраны, потребительские свойства, маркировка, подтверждение соответствия

MEMBRANE FABRICS: PROPERTIES, QUALITY, AND COMPLIANCE

¹Usacheva M.N., ¹Vilkova S.A., ²Borisova N.V.

¹ Limited Liability Company «Testing Center Entest» Engels

²Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Engels,
Russia

Abstract. The work discusses the types of membrane fabrics and their fundamental differences, classification, and established requirements according to regulatory documents. The systematization of the parameters of membrane fabrics carried out in order to identify this type of product will allow the consumer to navigate the assortment on the market, and the manufacturer to display complete information when marking the product.

Keywords: membrane fabric, pore and non-pore membranes, consumer properties, labeling, and conformity assessment

Каждый из нас хоть раз в жизни встречался с мембранной тканью. Из нее шьют одежду для экстремальных условий и повседневного применения, изготавливают техническое снаряжение для активного отдыха и туризма. Разнообразие применения обусловлено уникальными свойствами материала, которые идеально соответствуют запросам активного образа жизни и меняющимся климатическим условиям.

Мембранная ткань, которую часто называют «умной» — это яркий пример того, как передовая технология, рожденная для экстремальных условий, стала неотъемлемой частью повседневной «одежды настоящего», делая нашу жизнь комфортнее в любую погоду [1].

Современное представление мембранной ткани или мембраны сводится к определению ткани особого вида, отличающейся способностью не пропускать воду, но при этом не создавать эффект парника, за счет микроскопических отверстий, выпускающих пар. Такие

ткани имеют многослойную структуру. Верхний слой, чаще всего, выполнен из синтетических материалов, например, полиэфирной или полиамидной ткани, которые более гидрофобны по сравнению с натуральными, и лучше всего подходят в качестве основы для мембраны [2,3].

Однако, несмотря на широкий ассортимент мембранных тканей, представленных на отечественном рынке, в настоящее время существуют сложности, связанные с внедрением обязательной маркировки, где должны отображаться полная и понятная информация о товаре. Действующие стандарты носят добровольный характер, что дает возможность недобропорядочным производителям устанавливать выгодные для них требования по показателям качества, при этом вводить покупателей в заблуждение и мешать делать осознанный выбор.

Пока ситуация не изменилась на системном уровне, единственный выход в сложившейся ситуации — это самообразование потребителя и требование от продавцов и производителей полной информации о своем товаре.

В связи с этим целью работы являлось изучение характеристик мембранных тканей и их потребительских свойств для разработки рекомендаций подтверждения соответствия данной продукции.

Согласно научно-технической литературе [4] мембранные ткани могут быть классифицированы по следующим основным признакам:

- способу нанесения мембраны – переносной (ламинаты) и наносной (покрытия, напыления);
- типу строения ткани – 2-, 3- и 2,5-слойные;
- структуре мембран – пористая (поровые мембраны), монолитная (беспоровые) и комбинированные.

Классификация современных мембранных тканей приведена на рисунке 1.

Известно два способа нанесения мембранных полимерных слоев на текстильную основу: переносной и наносной. В случае переносного, полимерная пленка, заранее изготовленная, фиксируется на ткань, образуя ламинат. При наносном способе полимер пенообразной структуры распределяется по ткани, фиксируется на ней, образуя напыление.

Переносной способ или ламинирование встречается чаще, так как эксплуатационные свойства такой мембраны выше. В данном случае получается многослойная конструкция. Для придания теплозащитных свойств материалу, мембрана может закрываться третьим слоем.

Такой способ получения мембранной ткани позволяет добиться максимально высокой паропроницаемости.

Наносной способ, по сути, является пропиткой. В этом случае подкладка не требуется. Однако очень высоких защитных свойств мембрана не проявит.

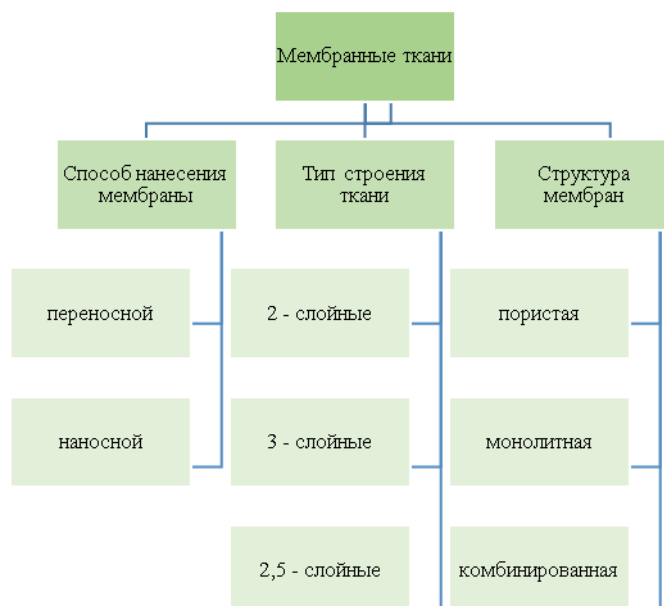


Рисунок 1 – Классификация современных мембранных тканей

Из рисунка 1 видно, что по типу строения мембраны бывают 2, 3, 2,5 слойные. Двухслойная мембранная ткань может состоять из мембраны и внешнего защитного слоя, который служит основной ткани верха. В утепленной одежде такие материалы обычно используются только вместе с подкладкой и утеплителем. В трехслойной – пленка располагается между внешним и внутренним слоями двух тканей, склеенных с мембраной и, следовательно, между собой. В результате внешний слой – синтетический материал, защищает от внешних воздействий, а внутренний – предотвращает контакт мембранной пленки с телом человека. Трехслойная ткань выглядит как ткань с мелкой сеткой с изнанки и имеет структуру: ткань верха + мембрана + трикотажная сетка, склеенные в один композиционный материал. Трикотажная сетка защищает мембрану от механических повреждений и засорения. Благодаря наличию внутреннего слоя, при пошиве одежды такая ткань обычно используется без подкладки, обладает отличными эксплуатационными свойствами, но стоит достаточно дорого в отличие от 2,5-слойной. «Двух-с-половиной» - слойная мембранная ткань – это материал, разработанный по новой технологии, и представляет собой двухслойную мембранную ткань, покрытую изнутри вспененным защитным слоем, который осуществляет функции третьего слоя. Одежда из такой ткани получается максимально легкой и ей не нужна дополнительно подкладка.

По структуре мембраны делят на поровые (гидрофобный тип) и беспоровые (гидрофильный тип) (рис. 1).

Для получения пористых мембран из гидрофобных полимеров, чаще всего используют тефлон (политетрафторэтилена), реже применяются полиуретановые мембраны, структура пор которых создается вспениванием, и поры располагаются внутри материала в виде губки. Пористые (поровые) мембраны из гидрофобных полимеров по своей структуре могут быть корпускулярными или губчатыми. Корпускулярная структура образуется путем сращивания отдельных гранул полимера различной формы и размера с образованием пустот и полостей. Губчатая структура представляет собой сплошную твердую фазу полимера, в которой поры и каналы объединены в общую разветвленную систему. В толще мембранного слоя пористых мембран образуется огромное количество пустот, пор, каналов, связанных между собой и обеспечивающих выведение влаги из пространства под одеждой. Механизм транспортирования влаги из-под одежного пространства во внешнюю среду обусловлен массопереносом молекул пара (фазовая проницаемость) через систему сквозных пор под действием градиента давления. Чем больше разница парциальных давлений внутри и снаружи одежды, тем быстрее выводится влага.

Монолитные (беспоровые) диффузионные мембраны изготавливают из гидрофильных полимеров. В этом случае атмосферные осадки не проникают в пространство под одеждой благодаря монолитности мембраны и водоотталкивающим свойствам текстильной основы, формирующей лицевой слой композиционного материала. Паропроницаемость мембраны обусловлена сорбцией - диффузией - десорбцией паров влаги (диффузионная проницаемость). Беспоровая мембранная пленка, часто полиуретановая, в структуре содержит много извилистых каналов (микроячеек). Сорбция на поверхность пленки происходит в пододежном пространстве за счет гидрофильности материала. Диффузионным движением молекулы перемещаются внутрь мембраны, накапливаясь, создают давление, выталкивающее их с другой стороны, где происходит десорбция в окружающую среду. Таким образом, мембрана как бы «дышит». Водоотталкивающие свойства заключаются в размерах пор, для которых молекулы воды (слипшиеся молекулы пара) слишком велики. Особые свойства сохраняются и при низких температурах. Ткань выходит из строя при неправильном уходе, так как поры могут забиться и перестать выполнять свои функции.

Исходя из вышеизложенного, следует, что, как в поровой, так и в беспоровой мембране имеются отверстия, через которые выводится водяной пар, но механизм выведения у них разный. Поровая мембрана имеет отверстия, через которые молекулы водяного пара улетучиваются, не взаимодействуя с материалом. В то же время, беспоровая мембрана взаимодействует с молекулами пара за счет своей полярности и полярности молекул пара и также выводит влагу. Комбинированный тип мембраны имеет элементы поровой и беспоровой мембраны. Однако классификация мембранных тканей, установленная в

стандарте [5] по категориям поровая и беспоровая может вводить потребителя в заблуждение о механизме их работы (рис.2).

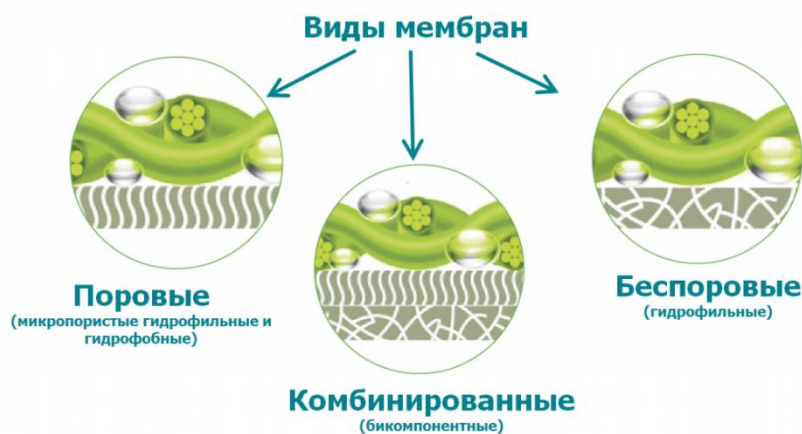


Рисунок 2 – Виды мембранных тканей по типу структур

На сегодняшний день в нашей стране действуют стандарты ГОСТ Р 57514-2017 «Ткани с резиновым или полимерным покрытием для водонепроницаемой одежды» [6] и ПНСТ_922-2024 «Материалы текстильные многослойные с полимерной мембраной», которые устанавливают требования по показателям качества на ткани с покрытием, проницаемым и непроницаемым для водяного пара, подходящие для использования в конструировании водонепроницаемой одежды, и многослойные текстильные материалы, состоящие из двух или более слоев, одним из которых является мембранный полимерный материал, по которым также приводится классификационная информация по разным характеристикам. Согласно данным документов, проведена систематизация параметров мембранных тканей (табл.1).

Перечень параметров, заложенный в НД [5,6], отражает особые свойства мембранных тканей, подтверждает их наличие и устанавливает градацию в соответствии с интенсивностью их проявления. При проведении подтверждения соответствия мембранных тканей производителю следуют обращать внимание и включать в свою техническую документацию такие требования как: изменение внешнего вида после проведения испытания на изгиб; минимальная водонепроницаемость после сгибания, после старения и сгибания, после истирания, после сухой чистки; минимальные прочность на продавливание и водопаропроницаемость; оценка специальной одежды при опрыскивании; слипание после старения - все комбинации, исключая стирку, если допустимо; стойкость к растрескиванию при низких температурах; проверка на плавление; изменение размеров по длине, по ширине после цикла стирки; устойчивость окраски к воздействию сухого трения, стирки, дистиллированной воды, света; прочность адгезии между всеми слоями по длине, ширине до стирки и после пяти циклов стирки; визуальная оценка устойчивости к расслоению после 25 циклов стирки; изменение водоупорности после пяти циклов стирок.

Таблица 1 – Идентификация продукции мембранных тканей

| Наименование параметра | Код, обозначение параметра | |
|-------------------------------|--|---|
| Вещество полимерного покрытия | полиуретан | |
| | силиконовый эластомер | |
| | акриловое или любое другое покрытие, содержащее один или несколько полимеров - полиуретан и/или силиконовые эластомеры | |
| | натуральный каучук | |
| | полихлоропрен | |
| | акрилонитрил-бутадиеновый каучук | |
| | сульфохлорированный полиэтилен | |
| | Поливинилхлорид | |
| Назначение | A | Для съемных изделий кратковременного использования в сочетании с рабочей одеждой и одеждой для активного отдыха |
| | B | Для верха и накладных деталей одежды, предназначенной для продолжительной легкой активности |
| | C | Для верха одежды, предназначенной для продолжительной средней и высокой активности |
| | D | Для верха рабочей одежды, предназначенной для продолжительной активности |
| | E | Для верха рабочей одежды, предназначенной для продолжительной активности в тяжелых условиях |
| Тип полимерной мембраны | беспоровая | |
| | поровая | |
| | комбинированная | |
| Водоупорность | (WP 1) | низкий 1 класс |
| | (WP 2) | средний 2 класс |
| | (WP 3) | высокий 3 класс |
| | (WP 4) | специальный 4 класс |
| Паропроницаемость | низкий 1 класс | (WVP 1) |
| | средний 2 класс | (WVP 2) |
| | высокий 3 класс | (WVP 3) |
| | специальный 4 класс | (WVP 4) |

В тоже время пользователю, чтобы сохранить потребительские свойства изделий из мембранных тканей, производители рекомендуют в уходе за этими изделиями применять специальные средства, которые не забивают поры материала.

Таким образом, в ходе работы было установлено, что соответствие рассмотренным выше нормативным документам, подтверждает особые свойства мембранных тканей. Но требования этих документов, распространяются только на продукцию, производители которой заявили о соответствии их изделий упомянутым нормативам. Абсолютное большинство изделий на рынке, называющих себя мембранными, никакого подтверждения свойств, характерных мембранным тканям, за которые они так высоко ценятся, не имеют. Будучи потребителем, следует обращать внимание на маркировку изделий, чтобы не быть

обманутым в своих ожиданиях. Маркировка о соответствии продукции нормативному документу повысит доверие покупателя.

В заключении следует отметить, что предварительный национальный стандарт Российской Федерации 922-2024 «Материалы текстильные многослойные с полимерной мембраной» имеет ограниченный срок действия с 01.01.2025 по 01.01.2028 в этот период Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии России собирает сведения о практическом его применении, в том числе замечания и предложения по содержанию, которые можно направить не позднее, чем за 4 месяца до истечения срока его действия разработчику этого стандарта ООО «ФОТОПРИНТ-ИВАНОВО» совместно ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина» при участии АО «ИНПЦ ТЛП».

Литература

1. Даянова, Д. М. «Умные» ткани как основа для создания «одежды будущего» / Д.М.Даянова, М. О. Вадеева // Всероссийская научно-практическая конференция "ДИСК-2020": сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции, в рамках Всероссийского форума молодых исследователей «Дизайн и искусство – стратегия проектной культуры XXI века», Москва, 24–26 ноября 2020 года. Том Часть 1. – Москва: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)", 2020. – С. 238-242.
2. Анализ технических требований Европейского Союза к защитной одежде из водонепроницаемых материалов / А. М. Шараева, Е. И. Ивашко, Д. К. Панкевич, А.Н.Махонь // Материалы докладов 53-й Международной научно-технической конференции преподавателей и студентов: В ДВУХ ТОМАХ, Витебск, 22 апреля 2020 года. Том 2. – Витебск: Витебский государственный технологический университет, 2020.– С. 230-232.
3. Тюменев, Ю.Я. Материалы для процессов сервиса в индустрии моды и красоты: Учебное пособие для бакалавров / Ю.Я. Тюменев, В.И.Стельмашенко, С.А.Вилкова. – 2-е изд. – Москва: Издательско-торговая корпорация "Дашков и К", 2021. – 398 с.
4. Буркин, А. Н. Гигиенические свойства мембранных текстильных материалов / А.Н. Буркин, Д.К. Панкевич. – Витебск: Витебский государственный технологический университет, 2020. – 190 с.
5. ПНСТ 922-2024. Материалы текстильные многослойные с полимерной мембраной. – Введ.2025-01-01. – М.: Стандартиформ, 2025. – 10 с.
6. ГОСТ Р 57514-2017. Ткани с резиновым или полимерным покрытием для водонепроницаемой одежды. – Введ.2018-04-01. М.: Стандартиформ, 2017. – 27 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

¹Черемухина И.В., ¹Багров А.В., ¹Лазарева Е.Н., ²Черемухин В.А., ¹Коваленко Е.А.

¹Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

²Федеральное государственного бюджетного военного образовательного учреждения высшего образования «Военно-космическая академия имени А.Ф. Можайского» Министерства обороны Российской Федерации, г. Санкт-Петербург, Россия

Аннотация. Разработана и оптимизирована рецептура многокомпонентной отверждающей системы, позволившая синтезировать материалы с улучшенными удельными прочностными характеристиками и повышенной жизнеспособностью. Проведено комплексное исследование кинетики отверждения многокомпонентного связующего при получении полимерных композиционных материалов. Для получения образцов применялась ресурсосберегающая технология послойного нанесения компонентов.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер ЭД-20, отверждающая система, поликапроамидная нить, послойное нанесение компонентов, кинетика отверждения, армированные полимерные материалы

STUDY OF THE CURING KINETICS OF A MULTI-COMPONENT BINDER IN THE PRODUCTION OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS

¹Cheremukhina I.V., ¹Bagrov A.V., ¹Lazareva E.N., ²Cheremukhin V.A., ¹Kovalenko E.A.

¹Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Engels, Russia

²Federal State Budgetary Military Educational Institution of Higher Education «Mozhaysky Military Aerospace Academy» of the Ministry of Defense of the Russian Federation, Saint Petersburg, Russia

Abstract. A multi-component curing system formulation was developed and optimized, enabling the synthesis of materials with improved specific strength characteristics and increased pot life. A comprehensive study of the curing kinetics of the multi-component binder during the production of polymer composite materials was conducted. A resource-saving layer-by-layer component deposition technology was used to produce the samples.

Keywords: epoxy oligomer ED-20, curing system, polycapraamide thread, layer-by-layer application of components, curing kinetics, reinforced polymer materials

Современная космическая промышленность переживает этап интенсивной технологической трансформации, характеризующийся стремлением к созданию более эффективных, надежных и в то же время экономичных аппаратов. В этих условиях ключевым направлением развития становится поиск и внедрение перспективных конструкционных материалов, способных обеспечить беспрецедентное соотношение

«прочность-жесткость-масса». На первый план выходят композиционные материалы (КМ), которые благодаря своей неоднородной структуре позволяют целенаправленно формировать требуемые эксплуатационные характеристики.

Прогресс в полимерной индустрии в последние десятилетия связан главным образом с разработкой технологий и оптимизацией свойств полимерных композиционных материалов (ПКМ).

К числу инновационных подходов в производстве армированных композитов на основе олигомеров относятся технологии пространственного разделения компонентов связующего, при пропитке технических нитей различной химической природы. Данный принцип позволяет целенаправленно управлять диффузионными процессами на межфазной границе, что, в свою очередь, определяет кинетику отверждения и формирование пространственной полимерной сетки конечного материала.

Особый интерес в этом контексте представляет разработка нетрадиционных методов, основанных на использовании композиций из олигомеров различной природы. В рамках этой концепции один из олигомеров выступает в роли реакционно-способного агента, инициирующего и поддерживающего процесс структурирования всей системы. Разработка и оптимизация подобной технологии представляет собой важную практическую цель, направленную на снижение затрат и расширение сырьевой базы для производства полимерных материалов.

Ключевой идеей настоящего исследования стало использование фенолоформальдегидного олигомера в качестве полифункционального отвердителя для систем на основе эпоксидных и полиэфирных смол. Данный подход представляет собой альтернативу классической технологии, позволяя полностью исключить из рецептуры дорогостоящие и токсичные низкомолекулярные амины или ангидриды, традиционно применяемые для отверждения указанных олигомеров.

Для подбора оптимальных режимов отверждения было проведено исследование кинетических закономерностей процесса отверждения трёхкомпонентного состава связующего (рис. 1).

По кинетическим кривым отверждения (рис.1), установлено, что завершённость диффузионных процессов для данных систем достигается за ~15 минут при температуре 180 °С.

Регулируя соотношение олигомеров СФ-342А: ЭД-20: ПН-15 как 5:3:2, исходили из того, что полное отверждение ЭД-20 в присутствии СФ-342А достигается при эквимольном отношении эпоксидных групп ЭД-20 и гидроксильных групп фенолоформальдегидной смолы, при соотношении олигомеров 1:1,5-1:1,25, соответственно.

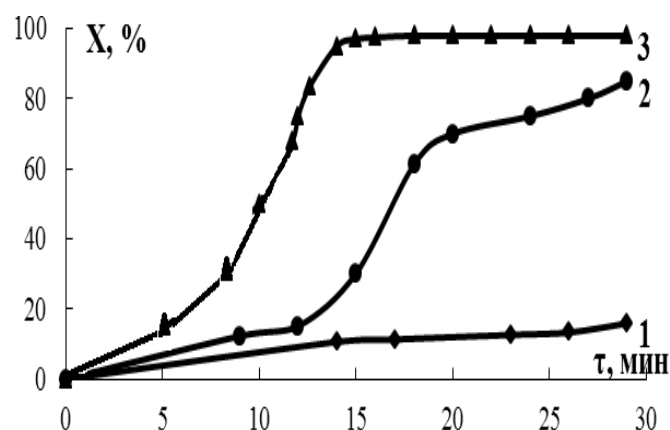


Рисунок 1 – Кинетические кривые отверждения смеси трех смол: СФ-342А: ЭД-20: ПН-15, взятых в соотношении 5:3:2 при температуре: 1 – 140 °C; 2 – 160 °C; 3 – 180 °C

Исследование методом ИК-спектроскопии (рис. 2, кр. 3) позволило экспериментально подтвердить образование тройного сополимера в процессе отверждения. Спектр армированного композита демонстрирует полосы поглощения, соответствующие всем исходным компонентам — наполнителю и составляющим связующего, что свидетельствует об их взаимной диффузии и химическом взаимодействии при использовании технологии послойного нанесения. Образование различных типов водородных связей ($\text{NH}\dots\text{O}$, $\text{OH}\dots\text{O}$, $\text{OH}\dots\text{N}$) подтверждается ростом интенсивности характерных полос поглощения в ИК-спектрах (1508 , 1245 , 1183 , 830 и 572 см^{-1}). Помимо классических донорно-акцепторных взаимодействий, наблюдается возможность образования $\text{C}-\text{H}\dots\text{Y}$ -водородной связи, где атом водорода группы CH_2 связан с сильно электроотрицательным атомом (или группой). Одновременно, снижение интенсивности полос в областях 2924 и 1724 см^{-1} свидетельствует о протекании химического взаимодействия между полимерной матрицей и наполнителем. Это взаимодействие, вероятно, включает атомы водорода метиленовых (CH_2) групп, что приводит к образованию новых реакционноспособных связей на межфазной границе.

ИК-спектроскопическое исследование предоставило прямое доказательство протекания реакции отверждения смол аминогруппами фенольного олигомера СФ-342А. В спектрах зафиксирован характерный для произошедшего взаимодействия комплекс изменений: возникновение сигнала вторичных аминогрупп (345 см^{-1}) на фоне уменьшения вклада групп CH (2853 см^{-1}) и аминогрупп (1087 см^{-1}).

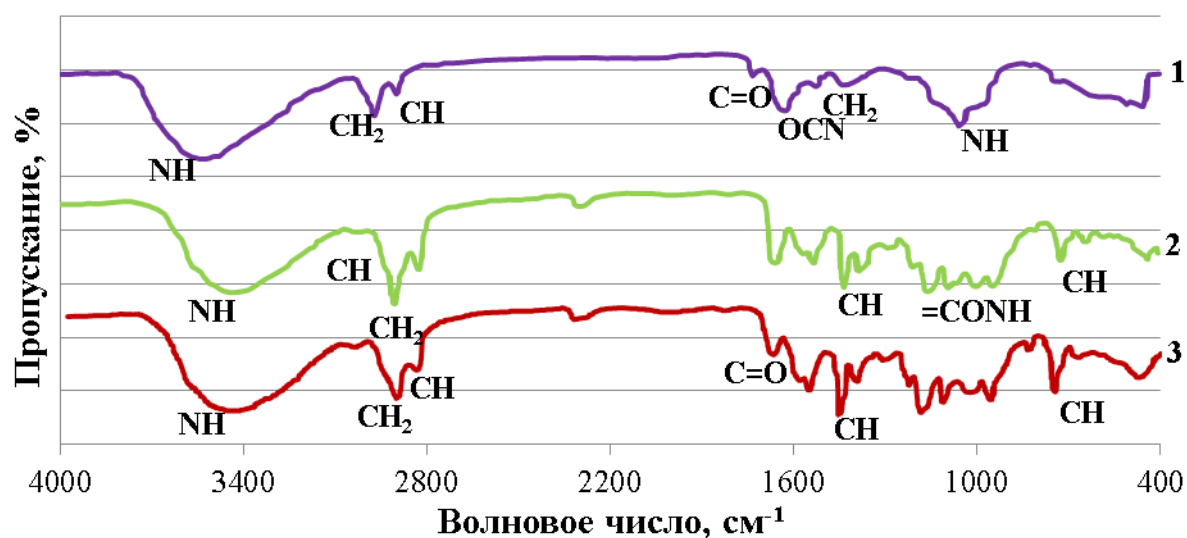


Рисунок 2 – Кривые ИК-спектров: 1 – ПКАН;
2 – СФ-342А+ЭД-20+ПН-15; 3 – СФ-342А+ЭД-20+ПН-15+ПКАН

Анализ спектральных данных выявил неаддитивность интенсивностей ключевых полос для полученных материалов, что отражено в таблице 1. Отклонение экспериментальных значений от расчетных косвенно указывает на формирование дополнительных химических связей в структуре полимерного композиционного материала (ПКМ).

Таблица 1 – Данные ИКС для ПКМ на основе тройного сополимера и поликапроамидной нити

| Длина волны, см ⁻¹ (группа) | Интенсивность (%) для разных типов полимерных связующих | | | |
|---|---|--|--|---------------------------------------|
| | ПКАН (капрон) | Связующее (СФ-342А + ПН- 15+ ЭД-20) | ПКМ (капрон + СФ- 342А + ПН-15 + ЭД-20) | Расчетное (аддитивное) значение |
| 3450 (NH) | 49 | 39 | 55 | 43 |
| 2924 (CH ₂) | 21 | 31 | 28 | 27 |
| 2853 (CH) | 9 | 10 | 4 | 9 |
| 1724 (C=O) | 4 | 18 | 8 | 12 |
| 1087 (NH) | 31 | 7 | 8 | 17 |

Таким образом, в работе проведено исследование кинетики процесса отверждения под влиянием многокомпонентной системы на основе эпоксидных, полиэфирных и фенолоформальдегидных олигомеров, наносимых послойно для пропитки технических нитей разной химической природы. Полученные результаты создают основу для оптимизации технологии изготовления армированных полимерных пластиков.

Литература

1. Черемухина, И. В. Особенности диффузионных процессов при получении препрегов способом слоевого нанесения компонентов / И. В. Черемухина // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2021. – Т. 83. – № 2. – С 224-229.

2. Патент 2232175 Российская Федерация, МПК7C08L 67/06, С 08К 13/02, В 32 В 27/12. Композиционный материал на основе ненасыщенной полиэфирной смолы / Студенцов В. Н., Левкин А. Н., Черёмухина И. В. – № 2002118514/04; заявл. 09.07.2002; опубл. 10.07.2004. – Бюл. № 19
3. Армированные полимерные композиты на основе ненасыщенной эфирной смолы ПН-15 / В. Н. Студенцов, И. В. Черёмухина, А. Н. Лёвкин [и др.] // Пластические массы. – 2002. – № 8. – С. 33-35.

УДК 678.067.5

РАЗРАБОТКА ТРУДНОГОРЮЧЕГО СТЕКЛОПЛАСТИКА

^{1,2} Шуклин С.Г., ¹ Серебрянникова М.Э., ¹ Дрямина М.П.

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Удмуртский государственный университет», г.Ижевск, Россия

² Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский ордена “Знак Почета” научно-исследовательский институт противопожарной обороны Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий», г. Балашиха, Россия

Аннотация. В статье исследовано влияние гидроксида алюминия, гидроксида магния и фенолформальдегидной смолы на огнестойкость эпоксидной смолы ЭД-20 и стеклопластика на её основе. Эпоксидную смолу отверждали ПЭПА. Испытание на горючесть проводили методом UL-94 и методом «Керамическая труба».

Ключевые слова. Гидроксид алюминия, гидроксид магния, фенолформальдегидная смола, эпоксидная смола ЭД-20, UL-94, керамическая труба.

DEVELOPMENT OF FIRE-RESISTANT FIBERGLASS

^{1,2} Shuklin S.G., ¹ Serebryannikova M.E., ¹ Dryamina M.P.

¹ Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Udmurt State University», Izhevsk, Russia

² Federal State Budgetary Institution «All-Russian Order of the Badge of Honor Research Institute of Fire Defense of the Ministry of the Russian Federation for Civil Defense, Emergencies, and Elimination of Consequences of Natural Disasters», г. Balashikha, Russia

Abstract. This article examines the effect of aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, and phenol-formaldehyde resin on the fire resistance of ED-20 epoxy resin and fiberglass based on ED-20 epoxy resin. The epoxy resin was cured with PEPA. Flammability testing was conducted using the UL-94 method and the Ceramic Tube method.

Keyword. Aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, phenol-formaldehyde resin, ED-20 epoxy resin, UL-94, and ceramic tube.

В последнее время во всем мире отмечается высокий рост производства конструкций из полимерных композиционных материалов (ПКМ). Однако уделяется мало времени пожарной безопасности на требуемом уровне.

Для того, чтобы подавить горение ПМ, необходимо разорвать цикл горения превращений в конденсированной и газовой фазе в результате изменения массо-теплообмена между этими фазами.

В конденсированной фазе, процессы протекают при разлагающихся компонентах, которые охлаждают пламя и разбавляют газы в реакционной зоне пламени, при которой можно [1]: применять добавки, для изменения теплофизических характеристик (теплоёмкость, теплопроводность) и т.д.

В статье исследовано влияние гидроксида алюминия, гидроксида магния и фенолформальдегидной смолы на огнестойкость эпоксидной смолы ЭД-20 и стеклопластика на основе эпоксидной смолы ЭД-20. Эпоксидную смолу отверждали ПЭПА.

Испытание на горючесть проводили с помощью метода UL-94, используя газовую горелку с температурой пламени 800⁰С. При проведении испытания учитывались следующие факторы: скорость горения образца; время затухания образца; образование капель в процессе горения.

Полученные результаты, показывают, что комбинация наполнителей, состоящая из гидроксида алюминия, гидроксида магния и фенолформальдегидной смолы проявила себя более эффективной огнезамедлительной системой для снижения горючести смолы ЭД-20. Также, увеличение концентрации наполнителя в эпоксидной смоле приводит к увеличению коксового остатка. После полученных результатов в испытаниях по стандарту UL-94 было проведено исследование наиболее перспективных составов на стеклопластики с помощью метода «Керамическая труба». Температура восходящих газов была в диапазоне 214-226⁰С, потери массы 1,85-2,29 %

Из всего выше перечисленного следует, что наилучший эффект достигается при комбинации таких наполнителей как гидроксид алюминия в количестве 25%, гидроксид магния - 25% и фенолформальдегидная смола - 15%.

Литература

1. Заиков Г.Е. Горение, старение и стабилизация полимеров, полимерных смесей и композитов. Общие соображения / Г.Е. Заиков // Пластические массы. - 2010.- № 8.- С.62 – 64.

РАЗРАБОТКА СТЕКЛОПЛАСТИКА НА ОСНОВЕ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ

^{1,2} Шуклин С.Г., ¹ Хамидуллина А.Р., ¹ Дрямина М.П.

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Удмуртский государственный университет», г.Ижевск, Россия

² Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский ордена “Знак Почета” научно-исследовательский институт противопожарной обороны Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий», г. Балашиха, Россия

Аннотация. В статье исследовано влияние вспучивающихся композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20, стеклоткани, полифосфата аммония, тетрабората натрия, фенол-формальдегидной смолы на горючесть как эпоксидной смолы, так и стеклопластика на её основе. Эпоксидную смолу отверждали полиэтиленполиамином. Испытание проводили методом UL-94 и методом «Керамическая труба».

Ключевые слова. Эпоксидная смола ЭД-20, ПФА, тетраборат натрия, фенол-формальдегидная смола, метод UL-94, метод «Керамическая труба».

DEVELOPMENT OF FIBERGLASS-RETAINING FIBERGLASS BASED ON INTUMESCENT COMPOSITES

^{1,2} Shuklin S.G., ¹ Khamidullina A.R., ¹ Dryamina M.P.

¹ Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Udmurt State University», Izhevsk, Russia

² Federal State Budgetary Institution «All-Russian Order of the Badge of Honor Research Institute of Fire Defense of the Ministry of the Russian Federation for Civil Defense, Emergencies, and Elimination of Consequences of Natural Disasters», г. Balashikha, Russia

Abstract. This article examines the flammability of intumescent composites based on ED-20 epoxy resin, fiberglass, ammonium polyphosphate, sodium tetraborate, and phenol-formaldehyde resin, both for the epoxy resin and for fiberglass. The epoxy resin was cured with polyethylenepolyamine. Testing was performed using the UL-94 method and the ceramic tube method.

Keywords. ED-20 epoxy resin, PFA, sodium tetraborate, phenol-formaldehyde resin, UL-94 method, "Ceramic Tube" method.

Особый интерес строителей при выборе материала привлекают такие свойства, как прочность, лёгкость, возможность противостояния физическим и химическим действиям окружающей природы, декоративность и доступность транспортировки продукта. Однако, основным фактором для материала при строительстве зданий и сооружений является их способность оказывать сопротивление к воздействию огня.

На сегодняшний день из-за своего недостатка, связанного с низкой огнестойкостью, стеклопластик теряет масштабное применение в производстве по сравнению с аналогами. Одним из путей понижения пожароопасности полимерных композиционных материалов

является применение огнезамедлительных систем в виде использования вспучивающихся огнезащитных покрытий или модификация ими полимерных композитов.

В статье исследовано влияние вспучивающихся композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20, стеклоткани, полифосфата аммония (ПФА), тетрабората натрия, фенолформальдегидной смолы на горючесть как эпоксидной смолы, так и стеклопластика на её основе. Эпоксидную смолу отверждали полиэтиленполиамином.

Испытание на горючесть проводили с помощью метода UL-94, используя газовую горелку с температурой пламени 800⁰С. При проведении испытания учитывались следующие факторы: скорость горения образца; время затухания образца; образование капель в процессе горения.

Образцы на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с добавлением компонентов полифосфата аммония и борной кислоты показали наименьшую горючесть по методу UL 94. Результаты других исследований показывают, что компоненты огнезамедлительной системы разлагаются и образуют наличие полифосфорной кислоты и аммиака. Благодаря образованию мелкопористого пенококсового слоя, скорость выхода продуктов уменьшается за счёт образования полифосфорной кислоты [1]. При этом борная кислота не дает пенококсу расширяться, то есть уменьшает его размеры. Добавление в полимерный материал фенолформальдегидной смолы позволяет значительно уменьшить время самостоятельного горения после вынесения образца из огня, доводя его до 0.

Завершающий этап работы заключается в проверке огнезащитных систем по методу определения группы трудногорючих и горючих веществ и материалов (ГОСТ 12.1.044 – 89). Температура восходящих газов была в диапазоне 204-208⁰С, потери массы 1,2-1,6 %

Из всего выше перечисленного следует, что наилучший эффект достигается при комбинации таких наполнителей как ПФА в количестве 30%, борная кислота 10% и фенолформальдегидная смола 10%.

Литература

1. Лапицкий, В. А. Новые материалы на основе эпоксидных смол, их свойства и области применения. / В.А. Лапицкий, Т.И. Пилипенко, А.В. Иванов. – Л.: Ленинград. Дом науч.-техн. пропаганды, 1974. - 258с.

Приоритетные технологии, структура и свойства композиционных материалов на основе органических и неорганических полимеров

УДК 678.073

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНОВ

¹Алейникова Т.П., ²Селезнев А.А., ³Сафронов С.А., ¹Навроцкий В.А.

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет»,
г. Волгоград, Россия

²Акционерное общество «Инжиниринговый центр», г. Кронштадт, Россия

³Общество с ограниченной ответственностью «Интов-Эласт», г. Волжский, Россия

Аннотация. Созданы композиционные термопластичные материалы на основе хлорсульфированного полиэтилена, тройного сополимера этилена с пропиленом и полиэтилена высокого давления. Процесс проводится в одну стадию, структурирование обеспечивается свободными радикалами R_n^{\bullet} и Cl^{\bullet} , возникающими при термоллизе хлорсульфированного полиэтилена.

Ключевые слова: хлорсульфированный полиэтилен, тройной сополимер этилена и пропилена, полиэтилен высокого давления, термопластичные композиты

COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYETHYLENES

¹Aleinikova T. P., ²Seleznev A.A., ³Safronov S. A., ¹Navrotskii V. A.

¹Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

²Joint-stock company «Kronstad Engineering Center», Kronstad, Russia

³Limited Liability Company «Intov-Elast», Volzhsky, Russia

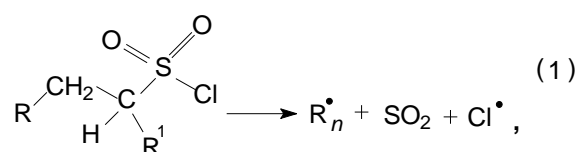
Abstract. Development of composite thermoplastic materials has been achieved using chlorosulfonated polyethylene, an ethylene-propylene terpolymer, and high-density polyethylene. The process is carried out in a single stage, and structuring is ensured by free radicals R_n^{\bullet} and Cl^{\bullet} generated during the thermolysis of chlorosulfonated polyethylene.

Keywords: Chlorosulfonated polyethylene, ethylene propylene terpolymer, high-density polyethylene, thermoplastic composites

Композиционные материалы, сочетающие высокую эластичность с необходимыми механическими свойствами и способные, в отличие от термореактивных каучуков [1, 2], ко вторичной переработке, представляются наиболее перспективными. Такие материалы имеют гетерофазную морфологию, но перерабатываются литьевыми методами, проявляя эксплуатационные свойства классических вулканизатов. Их получают смешением эластомера с расплавом термопласта в двухшнековом экструдере при высоких сдвиговых деформациях. В результате смешения образуется дисперсная система, сформированная не

только за счет сегментальной растворимости термопласта и эластомера, но и в результате их физико-химических взаимодействий, включая механические зацепления. Обычно создание таких композитов обеспечивается добавлением вулканизирующих агентов [2] в двухстадийном процессе, включающем их распределение в массе эластомера при 333-353К с последующим смешением с расплавом термопласта при высоких сдвиговых деформациях.

Нами созданы композиты на основе хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) 20 И, СКЭПТ Vistalon 8800 и ПЭВД 10803-020 без добавления вулканизирующих агентов, позволяющие получать материалы в одну стадию. Такой эффект обеспечивается за счет особенностей структуры ХСПЭ [3, 4], который при температуре, превышающей 398К генерирует углерод-центрированные макрорадикалы R_n^\bullet и атомы хлора Cl^\bullet (реакция 1):

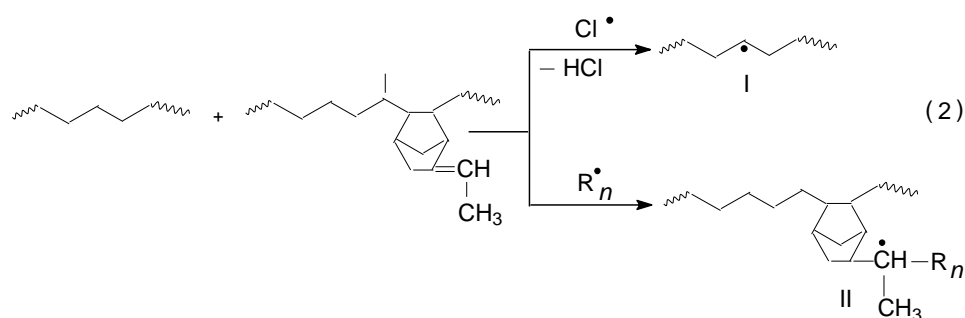


где R_n^\bullet – макрорадикал $\text{R}-\text{CH}_2-\text{C}^\bullet-\text{HR}^1$.

Свойства полученных композитов сформированы за счет взаимодействий макромолекул, в том числе за счет дефектных звеньев, которые по существу являются функциональными группами. В условиях повышенной температуры и сдвиговых деформаций функциональные группы термомеханически активируются. При этом вероятность их взаимодействия значительно повышается и такое смешение можно считать реакционным [5].

В результате кооперативного эффекта таких взаимодействий формируются композиты, состоящие из отдельных фаз. Такие композиты включают макромолекулы термопласта и эластомера, которые не подвергались структурированию, а также макромолекулы ХСПЭ, которые за время смешения (10 - 11 минут) не подверглись термической деструкции. Индивидуальные макромолекулы термопласта и эластомера, размягчаясь при нагревании, становятся временными пластификаторами и обеспечивают композиту термопластичные свойства.

Сшитые структуры получают в результате рекомбинации макрорадикалов I и II, образующихся по следующей реакции (реакция 2):



Сшивание сопровождается накоплением гель фракции в композите. Результаты представлены в таблице.

Таблица - Содержание гель-фракции в композите

| Композиция | Соотношение компонентов, масс. % | m_0 , г | $m_{\text{суш}}$, г | $\omega_{\text{гель}}$, % |
|---------------------|----------------------------------|-----------|----------------------|----------------------------|
| СКЭПТ / ПЭВД / ХСПЭ | 20/50/30 | 0.3486 | 0.0888 | 25.48 |
| | 32/38/30 | 0.3421 | 0.0972 | 29.15 |
| | 48/22/30 | 0.3301 | 0.1084 | 32.85 |

Из таблицы видно, с увеличением количества СКЭПТ с 20 до 48% содержание гель-фракции в композите возрастает на ~7,4%.

Литература

1. Recent advances in rational design of polyurethane-based solid-solid phase change materials / N. Nanying [et al.] // Progress in Polymer Science. - 2018. - Vol. 79. - P 61–97.
2. Влияние природы катализатора на структуру и электропроводность углеродных волокон, полученных ионно-термической обработкой поливинилового спирта / А.А. Селезнев, А.В. Навроцкий, С.А. Сафронов, В.А. Навроцкий // Журнал прикладной химии. - 2023. - Т. 96. - № 5. - С. 459-467.
3. Влияние условий ионно-термической обработки на структуру и свойства углеродных волокон из полиакрилонитрила / Селезнев А.А. и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия С. - 2024. - Т. 66, - № 1. - С. 40-48.
4. Прут, Э.В. Химические реакции в расплавах полимеров / Э.В Прут., А.Н. Зеленецкий // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 1. С. 72-87.

УДК 691.175.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЁРДОФАЗНЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ϵ -КАПРОЛАКТАМА И ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

¹Борисова Н.В., ²Волкова Е.С., ¹Устинова Т.П.

¹Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Саратов, Россия

Аннотация: В работе изучена структура твёрдофазных растворов на основе ϵ -капролактама и полиакрилонитрильных волокнистых материалов методами ИК-спектроскопии и

рентгенографического анализа. Установлено, что степень кристалличности исследуемых образцов практически соответствует степени кристалличности исходного мономера, что подтверждает совместимость выбранных волокнистых наполнителей с капролактамом при получении композита в процессе синтеза полиамида-6.

Ключевые слова: ϵ -капролактam, полиакрилонитрильный технический жгут, разноокисленные волокнистые отходы, твердофазный раствор, степень кристалличности, размер кристаллитов

STUDY OF SOLID-PHASE SOLUTIONS BASED ON ϵ -CAPROLACTAM AND POLYACRYLONITRILE FIBROUS MATERIALS

¹Borisova N.V., ²Volkova E. S., ¹Ustinova T.P.

¹Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Engels, Russia

²Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia

Abstract: The work studied the structure of solid solutions based on ϵ -caprolactam and polyacrylonitrile fibrous materials using IR spectroscopy and X-ray analysis. It was found that the degree of crystallinity of the studied samples is almost the same as the degree of crystallinity of the initial monomer, which confirms the compatibility of the selected fibrous fillers with caprolactam for obtaining a composite during the synthesis process.

Keywords: ϵ -caprolactam, polyacrylonitrile technical twine, various oxidized fibrous waste, solid-phase solution, degree of crystallinity, and crystallite size

Современные тенденции в развитии наукоёмких отраслей промышленности предъявляют всё более жёсткие требования к свойствам полимерных композиционных материалов (ПКМ), которые во многом зависят от свойств их прекурсоров и мономеров. Одним из перспективных направлений исследования полимерных материалов является получение и изучение их твёрдофазных растворов, как гомогенных многокомпонентных систем на молекулярном уровне, что позволяет целенаправленно комбинировать свойства индивидуальных компонентов и зачастую приводит к новым, синергетическим характеристикам. К числу объектов исследования данного направления относятся и растворы сополимера полиакрилонитрила (ПАН) и волокон на его основе [1-3].

Полиакрилонитрильные волокна представляют особый интерес среди широкого спектра полимерных материалов. Благодаря высокой механической прочности, химической и термостабильности, а также возможности последующей функционализации, они находят применение в качестве мембран, сорбентов и прекурсоров для получения углеродных волокон. Производство углеродного волокна — это процесс, сопровождающийся технологически неизбежным образованием отходов, в том числе твердых, поэтому управление такого вида отходами является актуальной проблемой современного общества. При этом следует отметить, что ПАН-волокна и образующиеся при их переработке волокнистые отходы перспективны как наполнители в технологии ПКМ.

Цель работы - комплексное изучение структуры твердофазных растворов полиакрилонитрильных волокнистых систем в капролактаме, получаемых при полимеризационном наполнении полиамида-6.

В связи с этим в данной работе в качестве объектов исследования были выбраны полиакрилонитрильный жгут (ПАН-ТЖ) по ТУ 6-06-С253-87 «Жгут полиакрилонитрильный для конструкционных материалов» и волокнистые отходы окисленного ПАН по ТУ 2272-001-05286136-2015 «Разноокисленная ПАН-фибра Технические условия», характеризующиеся в зависимости от плотности образцов ($1170-1410 \text{ кг/м}^3$) и их цвета степенями окисления от 0,2 до 1,0 (ПАН-ОК). Твердофазный раствор получали путем расплавления капролактама при температуре $70-90^\circ\text{C}$ и введения в расплав полиакрилонитрильных волокнистых систем в количестве 10 %.

Для расчета значений структурных характеристик получаемого твердофазного раствора ПАН-волокнистых материалов в капролактаме использовали данные инфракрасной спектроскопии и рентгенографического анализа.

Степень кристалличности по данным ИКС оценивали с использованием наиболее распространённого метода отношения интенсивностей [4].

Расчет данных рентгенографического анализа проводили по методу Германса и Вейдингера, а усредненные размеры кристаллитов или так называемые размеры областей когерентного рассеивания исследуемых объектов, рассчитывали по данным РФА с использованием формулы Селякова-Шеррера [4].

Из литературных данных [5] известно, что ϵ -капролактамы являются одним из растворителей полиакрилонитрила. В связи с этим, учитывая, что исследуемые ПАН-волокнистые материалы получены на основе тройного сополимера, синтезируемого из акрилонитрила (90-92%), метилакрилата (6%) и итаконата натрия (1,5-3,0%), в работе изучена их растворимость в используемом для синтеза полиамида-6 расплаве капро-лактама ($t=80^\circ\text{C}$).

Химический состав твердофазного раствора 10 % ПАН-ТЖ в капролактаме изучали методом ИКС [6] (рис. 1).

Для тройного сополимера полиакрилонитрила кристаллическая фаза была определена согласно частоте поглощения, характерной для связи $-\text{C}\equiv\text{N}$ ($\sim 2240 - 2245 \text{ см}^{-1}$) полиакрилонитрильного звена [7], так как в упорядоченных областях пик данной группы отличается стабильностью формы и положением. Аморфная фаза выбирается по колебаниям характерной для карбонильной группы $-\text{C}=\text{O}$ (метилакрилата и итаконата натрия) в области полосы поглощения равной 1730 см^{-1} .

Для ϵ -капролактама были выбраны характеристические частоты поглощения, соответствующие кристаллической фазе - $1020,23 \text{ см}^{-1}$ и аморфной фазе - $981,8 \text{ см}^{-1}$ [8].

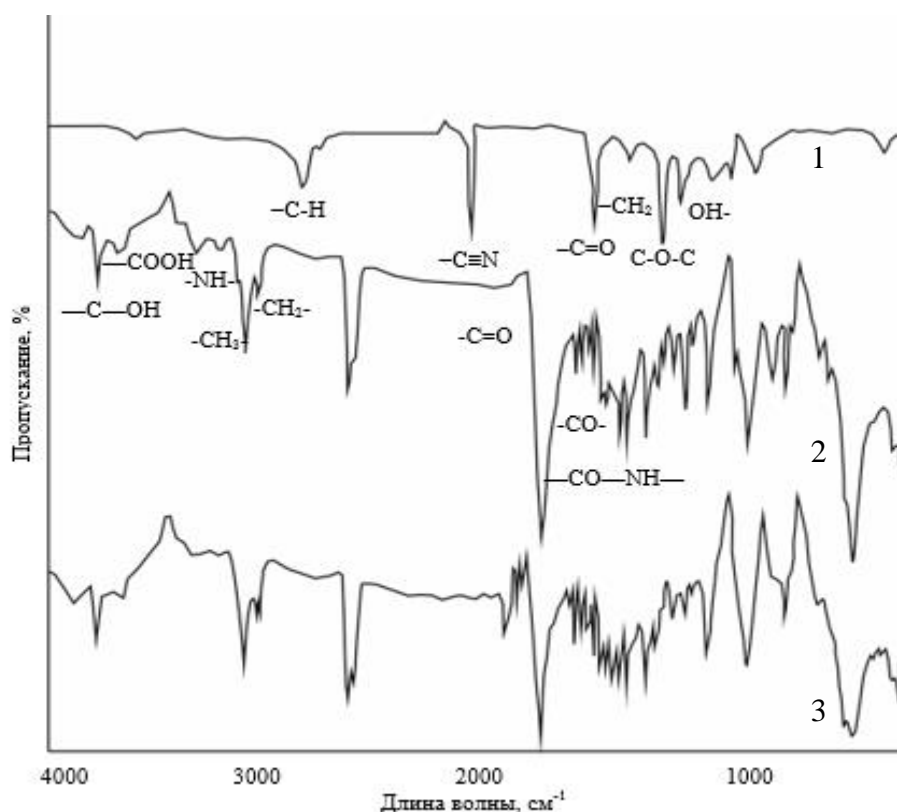
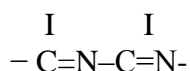


Рисунок 1 – ИК-спектры: 1 – исходного ПАН-ТЖ; 2 – твердофазного исходного ϵ -капролактама; 3 – твердофазного раствора ϵ -капролактама и 10 % ПАН-ТЖ

Данные рисунка 1 показывают изменение ИК-спектра твердофазного 10 % раствора ПАН-ТЖ в ϵ -капролактаме (рис.1, кр. 3) в отличие от исходных материалов, в частности, наблюдается снижение интенсивности и смещение полосы поглощения, характерной для связи $-C\equiv N$, что можно объяснить химическим превращением нитрильной группы в группу $C=N-$, т.е. возникновением участков сопряжения



Однако, несмотря на некоторое изменение спектральной картины исследуемого твердофазного раствора, расчет его степени кристалличности (табл.1). показал сохранение доли кристаллической фазы в твердом растворе ПАН-ТЖ в ϵ -капролактаме.

Таблица 1 – Структурные характеристики объектов исследования

| Исследуемые материалы | X_c , % | | L_{hkl} , нм |
|--|-----------|------|----------------|
| | ИКС | РФА | |
| ϵ -капролактама | 50,3 | 59,3 | 12,0 |
| ПАН-ТЖ | 57,0 | 64,5 | 1,6 |
| 10 % ПАН-ТЖ в ϵ -капролактаме | 50,7 | 60,9 | 2,9 |

Примечание: X_c , - степень кристалличности; L_{hk} – средний размер кристаллитов

Для определения доли кристаллических фаз исследуемого твердого раствора, состоящего из композиции ПАН-ТЖ в расплаве капролактама, использовали также рентгенографический анализ (рис.2).

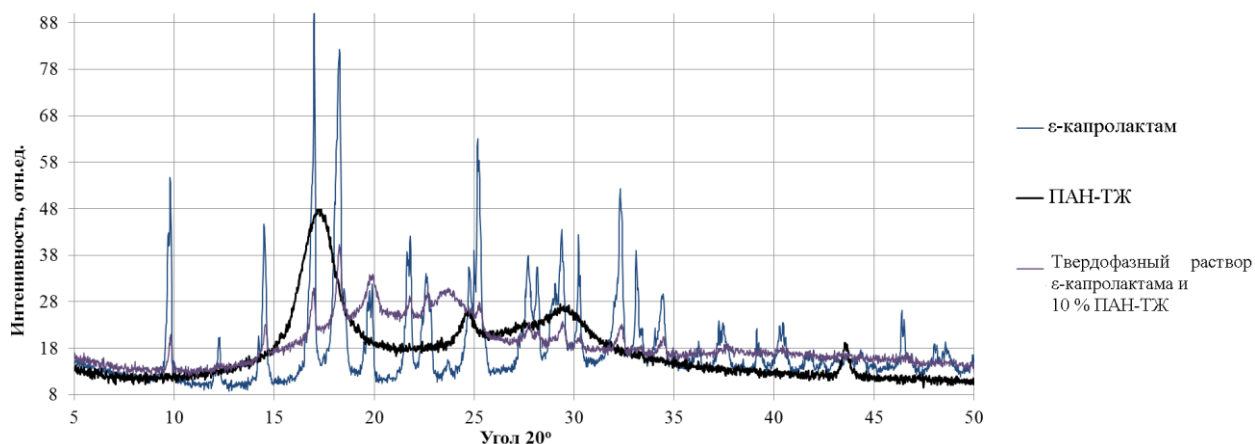


Рисунок 2 – Дифрактограммы исследуемых материалов

Исследование дифрактограммы исходного капролактама (рис. 1 КЛ), показывает типичную картину кристаллического вещества (с значительным количеством кристаллических фаз), т.е. представляет собой серию пиков на плавной линии фона. В отличие от капролактама, на дифрактограмме исходного ПАН-ТЖ всего четыре пика, характерные для материалов, где преобладает аморфная фаза. Отмечается более интенсивный рефлекс дифрактограммы ПАН-ТЖ при $2\theta \approx 16,5^\circ$, второй менее выраженный пик при угле $2\theta \approx 24,5^\circ$, также можно наблюдать широкий более рассеянный пик при $2\theta \approx 29,5^\circ$ и четвертый пик малой интенсивностью видно при $2\theta \approx 43,50^\circ$.

При переходе от исходных КЛ и ПАН-ТЖ к твердофазному раствору этих веществ на дифрактограмме появляются два типа изменений. Во-первых, появление четкого нового пика вблизи $2\theta \approx 23^\circ$, нехарактерного для исследуемых веществ. Во-вторых, наблюдается рассеянная область, которая начинается при $2\theta \approx 16,5^\circ$ и заканчивается при $2\theta \approx 29,5^\circ$. Такое поведение, очевидно, связано с изменением характеристик и размеров кристаллитов (табл. 1).

Данные таблицы 1 показывают, что значения степени кристалличности у твердофазного раствора 10 % ПАН-ТЖ в ϵ -капролактаме по сравнению с исходным мономером практически не изменяется, в тоже время в 4 раза снижается средний размер кристаллитов в полученном твердофазном растворе композиции. Очевидно, процесс растворения высокомолекулярного ПАН-ТЖ в расплаве низкомолекулярного ϵ -капролактама сопровождается диффузией мономера в межмолекулярное пространство полимера, что при охлаждении получаемого раствора снижает возможности роста кристаллических образований.

Сопоставление данных ИК-спектроскопии и рентгенографии показало преимущественно схожие результаты: выявлены общие тенденции при оценке структурных

характеристик объектов исследования (табл. 1), несмотря на некоторое снижение степени кристалличности изучаемых образцов, рассчитанных по данным ИК-спектров, по сравнению со значениями, установленными по методу Германса и Вейдингера. Такое изменение возможно вследствие применения при изготовлении образцов для спектроскопии процессов измельчения и прессования таблеток с KBr.

Наряду с полиакрилонитрильным техническим жгутиком, при полимеризационном наполнении полиамида-6 перспективно использование волокнистых отходов окисленного ПАН, образующихся в технологии углеродных волокон на его основе [9]. При этом следует отметить, что в ϵ -капролактаме растворимы только ПАН-ОК со степенями окисления 0,2-0,4.

Анализ данных инфракрасной спектроскопии твердых растворов в ϵ -капролактаме ПАН-ОК с указанными степенями окисления (рис.3) подтвердил наличие дуплета, характерного для амидной связи в областях $3297-3299$ и $3211-3112$ см^{-1} валентных колебаний, в областях $1468-1469$, $804-807$ см^{-1} – деформационных колебаний данной группы. На спектрах в области 2929 и 2856 см^{-1} следует отметить присутствие валентных ассиметричных колебаний и в областях $1439-1440$, $1351-1366$ см^{-1} деформационных колебаний группы $-\text{CH}_2-$

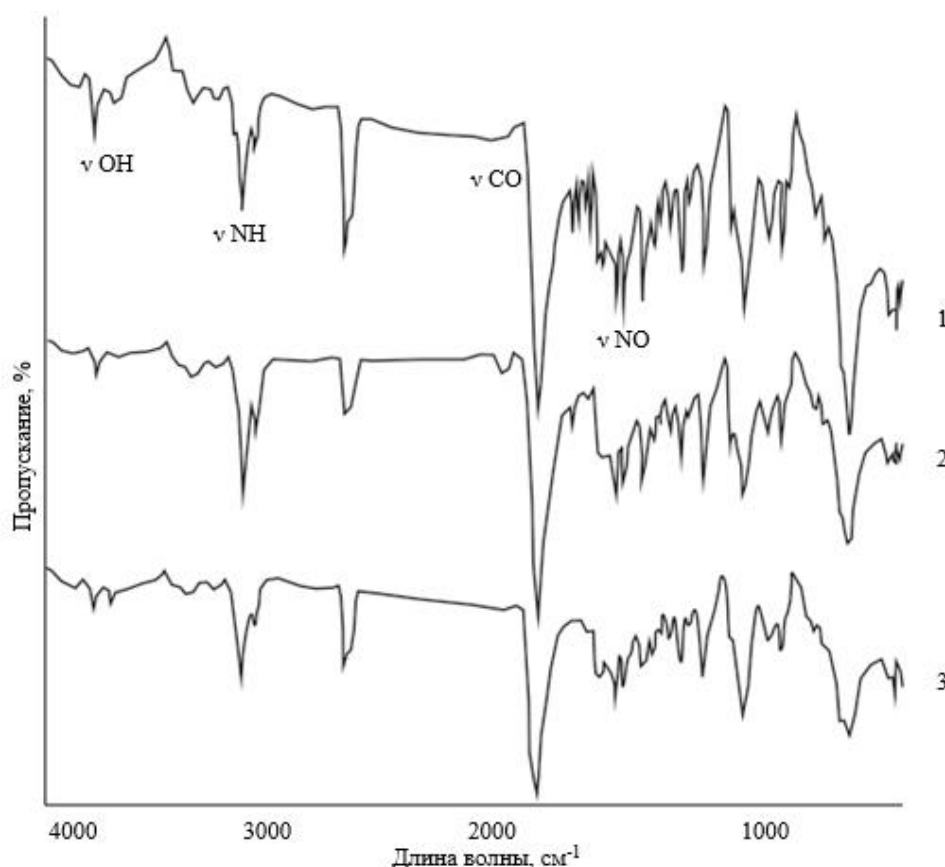


Рисунок 3 – ИК-спектры: 1 – твердофазного исходного ϵ -капролактама; твердофазные растворы: 2 – с 10 % ПАН-ОК_{0,2}; 3 – с 10 % ПАН-ОК_{0,4}

Изученный диапазон колебаний с 824 по 1198 см^{-1} для всех спектров исследуемых материалов показал изменение аморфной и кристаллической фаз, которые проявляются в

изменении интенсивности полос поглощения. Установлено, что пики характерные для кристаллической фазы с частотами поглощения 1020, 822, 892, 964 см⁻¹ на ИК-спектрах твердых растворов ПАН-ОК имеют тенденцию к повышению своей интенсивности в отличие от исходного ϵ -капролактама. В тоже время пики характерные для амфорной фазы с частотами поглощения 1025, 1088, 982 см⁻¹ на ИК-спектрах твердых растворов ПАН-ОК, наоборот, незначительно снижают свою интенсивность в отличие от исходного ϵ -капролактама. Результаты расчета степени кристалличности X_c , которую оценивали с использованием вышеупомянутого метода отношения интенсивностей поглощения полос, отвечающих за амфорные и кристаллические области в исследуемых твердых растворах, представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Структурные характеристики объектов исследования

| Исследуемые материалы | X_c , % |
|---|-----------|
| ϵ -капролактама | 50,30 |
| 10 % ПАН-ОК _{0,2} в ϵ -капролактаме | 50,39 |
| 10 % ПАН-ОК _{0,4} в ϵ -капролактаме | 50,45 |

Примечание: X_c , - степень кристалличности.

Данные таблицы 2 показывают, что значения степени кристалличности у твердофазных растворов в количестве 10 % ПАН-ОК_{0,2-0,4} в ϵ -капролактаме по сравнению с исходным мономером не изменяется так же, как в случае с твердофазным раствором 10 % ПАН-ТЖ.

Таким образом, изучены структурные характеристики твердофазных растворов на основе ϵ -капролактама и полиакрилонитрильных волокнистых материалов. Установлено, что степень кристалличности полученных растворов ПАН-ТЖ и ПАН-ОК_{0,2-0,4} в ϵ -капролактаме практически соответствует степени кристалличности исходного мономера, что подтверждает совместимость выбранных волокнистых наполнителей с капролактамом при полимеризационном наполнении полиамида-6.

Литература

1. Особенности растворения сополимера полиакрилонитрила, содержащего метилсульфогруппы, в N-метилморфолин-N-оксиде / Л. К. Голова, Г. Н. Бондаренко, И. С. Макаров [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2020. – Т. 62, № 6. – С. 403-412.
2. Патент № 2707600 С1 Российская Федерация, МПК D01D 1/00, D01F 8/00. Способ получения прядильных смесевых растворов целлюлозы и сополимера ПАН в N-метилморфолин-N-оксиде (варианты) : № 2019108788 : заявл. 27.03.2019 : опубл. 28.11.2019 / И. С. Макаров, Л. К. Голова, Л. К. Кузнецова [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН).
3. Смеси целлюлозы и со-полиакрилонитрила: свойства совместных растворов в N-метилморфолин-N-оксиде, формование и термолиз композитных волокон/ В. Г. Куличихина,

- Л. К. Голова, И. С. Макаров [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2016. – Т. 58, № 1. – С. 81-92.
4. Лабораторный практикум по текстильному материаловедению: Учеб. пособ. Для вузов/А.И. Кобляков, Г.Н. Кукин, А.Н. Соловьев [и др.]. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Легпромбытиздат, 1986. – 344 с.
5. Волокна из синтетических полимеров / под ред. Р.М. Хилла. М.: Изд-во иностранной литературы, 1957. – 505 с.
6. Исследование полиакрилатных систем методом инфракрасной спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения/ И.В. Гредюхина, Л.В. Плотникова, А.П. Нечипоренко, М.В. Успенская// Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2017. - № 7(4). – С.132-135.
7. Кинетика растворения полиакрилонитрила в N-метилморфолин-N-оксиде в отсутствие и присутствии целлюлозы / Е. Э. Пальчикова, И. С. Макаров, М. И. Виноградов [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2021. – Т. 63, № 6. – С. 469-478.
8. Химия и технология капролактама : лабораторный практикум / сост. О.С. Авдякова, П.П. Капустин, С.С. Сабитов. – Тольятти : Изд-во ТГУ, 2015. – 40 с.
9. Morugova, O. A. Structural Features and Properties of Oxy-Pan Waste of Different Oxidation States and its Possible Use in Composite Technology / O. A. Morugova, N. V. Borisova, T. P. Ustinova // Fibre Chemistry. – 2016. – Vol. 48, No. 1. – P. 34-38.

УДК 620.1–620.9

ОСТЕОПЛАСТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ СИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА МАРКИ СКТН-Г И АЭРОСИЛА-100

Вафина А.Р., Зенитова Л.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
г. Казань, Россия

Аннотация. Проведён комплекс физико-химических испытаний материалов на основе силоксанового каучука марки СКТН-Г и аэросила. Результаты демонстрируют аморфно-пористую структуру, высокую удельную поверхность аэросила и удовлетворительную механическую прочность, что подтверждает перспективность комбинаций СКТН-Г и аэросила для материала, используемого остеопластики.

Ключевые слова: остеопластические материалы, кремнийорганические соединения, силоксановый каучук, аэросил, физико-химические методы

RESEARCH ON OSTEOPLASTIC MATERIALS BASED ON ORGANOSILICON COMPOUNDS USING SKTN-G AND AEROSIL-100

Vafina A.R., Zenitova L.A.

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

Abstract. A comprehensive set of physicochemical tests was conducted on materials based on hydroxyapatite and aerosil. The results demonstrate an amorphous porous structure, a high specific surface area of aerosil, and satisfactory mechanical strength, confirming the potential of the combinations of hydroxyapatite and aerosil for use in osteoplastic materials.

Keywords: osteoplastic materials; organosilicon compounds; SKTN-G; Aerosil; physicochemical methods

Регенерация костной ткани представляет собой одну из ключевых задач современной медицины. Ежегодно миллионы людей по всему миру сталкиваются с травмами и заболеваниями, затрагивающими костную ткань, что требует эффективных методов лечения. Традиционные подходы, такие как использование трансплантатов, часто сопровождаются осложнениями, включая риск отторжения и инфекции. Это подчеркивает необходимость разработки новых материалов и технологий, способных обеспечить более эффективное восстановление костной ткани.

Остеопластические материалы играют важную роль в современной медицине, особенно в таких областях, как ортопедия и стоматология. Их основная задача заключается в стимулировании роста новой костной ткани и заполнении дефектов. Ключевыми критериями для выбора остеопластических материалов являются биосовместимость и способность к регенерации тканей, что делает их незаменимыми для успешного лечения костных повреждений.

Кремнийорганические соединения привлекают внимание исследователей благодаря своим уникальным свойствам, включая высокую химическую стабильность и биосовместимость. Эти материалы активно изучаются для создания биоматериалов, которые могут стимулировать регенерацию тканей. Их использование в медицине открывает новые перспективы для разработки инновационных решений в области лечения костных дефектов.

В работе исследована возможность получения остеопластических материалов на основе силиконового каучука марки СКТН-Г и аэросила. Характеристика материалов приведена в таблицах 1,2.

Таблица 1– Свойства силиконового каучука марки СКТН-Г

| Наименование показателя, ед. изм. | Норма |
|--|--|
| Внешний вид | Вязкая бесцветная мутная жидкость без механических включений |
| Кинематическая вязкость при 20÷ 23°C, см ² /с | 1800-2200 |
| Содержание ОН, ppm | 1530 |
| Потеря массы, %, не более | 6,0 |
| Термостабильность, %, не более | 2,0 |
| Температура воспламенения в закрытом тигле, °C, не менее | 200 |
| Плотность при 25°C, г/м ³ | 0,98 |

Аэросил, наноструктурированный аморфный диоксид кремния, отличается высокой площадью поверхности, что способствует адгезии клеток и стимулирует рост костной ткани.

Таблица 2 – Свойства аэросила

| Наименование показателя | Норма |
|---|----------------|
| Внешний вид | Рыхлый порошок |
| Массовая доля диоксида кремния, %, не менее | 98 |
| Массовая доля воды, % | 1,5 |
| Площадь удельной поверхности, м ² /г | 350 |
| Насыпная плотность, г/л | 60 |
| рН при 5% водной суспензии, ед. | 6,0 |

Это делает его особенно перспективным для медицинского применения. В процессе метаболизма в жизнеспособных клетках 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолий бромида превращается в сине-фиолетовый формазан. При этом количество жизнеспособных клеток пропорционально интенсивности цвета, что определяется фотометрическими измерениями [1]. Таким образом, сочетание аэросила с другими материалами может способствовать более эффективной оценке клеточной жизнеспособности и росту костной ткани.

В работе проведён комплекс физико-химических испытаний материалов на основе СКТН-Г и аэросила. Применялись рентгенофазовый анализ (XRD) для определения фазового состава, FTIR и Raman-спектроскопия для выявления химической структуры, XPS и XRF анализы для нахождения элементного состава и состояний поверхности. Также использовались SEM/TEM и микротомография для установления морфологии и пористости, БЭТ (N₂) для удельной поверхности и распределения пор, TGA/DSC для термической стабильности, DLS и зет-потенциал для коллоидных свойств, механические испытания на сжатие и модуль упругости.

Для исследования физико-химических свойств материалов применялись рентгенофазовый анализ и сканирующая электронная микроскопия. Эти методы обеспечивают детальную информацию о структуре и характеристиках материалов, что критически важно для их оценки в качестве остеопластических средств.

Биологические свойства материалов, включая биосовместимость, были изучены с помощью клеточных исследований, таких как тесты на адгезию и пролиферацию клеток (табл.3). Результаты показали, что СКТН-Г и аэросил демонстрируют высокую степень совместимости с клетками костной ткани, что подтверждает их потенциал в клиническом применении.

СКТН-Г и аэросил превосходят традиционные остеопластические материалы по таким параметрам, как биосовместимость и способность стимулировать регенерацию костной ткани. В отличие от традиционных трансплантатов, эти материалы минимизируют риск

инфекций и отторжения, что делает их более предпочтительными для использования в медицине.

Таблица 3 – Результаты клеточных исследований биосовместимости СКТН-Г и аэросила

| Показатель | Контроль (клетки без материала) | СКТН-Г | Аэросил | Метод оценки |
|--|---------------------------------------|--|--|---------------------------------------|
| Адгезия клеток (число клеток на поле) | 100 ± 8 | 145 ± 10 | 138 ± 9 | Микроскопия/ подсчёт через 24 ч |
| Пролиферация (OD, МТТ через 72 ч) | $0,45 \pm 0,04$ | $0,68 \pm 0,05$ | $0,65 \pm 0,05$ | МТТ/ резорфорафин |
| Комментарии | Нормальная культура | Высокая адгезия и пролиферация, отличная биосовместимость | Схожие результаты с СКТН-Г, небольшой отставание по остеоиндукции | Результаты ил- люстративны |

Результаты исследования подтверждают перспективность использования СКТН-Г и аэросила в клинической практике (табл. 4).

Таблица 4 – Исследование эффективности СКТН-Г и аэросила в клинической практике

| Показатель | Контроль (стандартная терапия) | СКТН-Г (блок/крошка/ гель) | Аэросил (композит/ добавка) | Примечания |
|---|--------------------------------------|---|---|--|
| Средняя длительность лечения, дни | $14,0 \pm 2,1$ | $11,5 \pm 1,8$ | $12,0 \pm 2,0$ | снижение на 2–3 дня при использовании биоматериалов |
| Частота послеоперационных воспалительных осложнений, % | 8,5 | 3,0 | 3,5 | значительное снижение осложнений |
| Время образования первичной костной рубцовой ткани, дни | 10–12 | 7–9 | 8–10 | оценка по клиническим и рентгенологичес- ким данным |
| Полная регенерация (по рентген/КТ), % | 72 | 85 | 83 | оценка через 6 мес наблюдения |
| Средняя плотность костной ткани в зоне имплантации, г/см ³ | $0,95 \pm 0,12$ | $1,08 \pm 0,10$ | $1,05 \pm 0,11$ | по данным КТ (HU → г/см ³) |
| Комментарии по удобству применения | стандартный набор | хорошая формуемость, фиксация в ложе | улучшение механических свойств композита | характерно для хирургической техники |

Их уникальные свойства позволяют значительно сократить сроки лечения и повысить эффективность восстановления костной ткани. Использование биоматериалов в виде блоков, крошки, геля и новых способов костной пластики позволяет добиться ускоренного выздоровления больных в среднем на 2-3 дня, предотвратив послеоперационные воспалительные осложнения [2]. Таким образом, указанные материалы представляют собой ценный вклад в современную медицину.

В целом, СКТН-Г и аэросил имеют значительный потенциал для применения в ортопедии и стоматологии, что может существенно улучшить качество жизни пациентов. Дальнейшие исследования этих материалов позволят оптимизировать их свойства и расширить области применения, открывая новые горизонты в лечении костных дефектов.

Литература

1. Оценка цитотоксичности остеопластических материалов Биопласт Дент компании «ВладМиВа» методами *in vitro* / С.В. Надеждин, Л.В. Половнева, В.П. Чуев, А.А. Бузов // АО «Опытнo-экспериментальный завод «ВладМиВа», г. Белгород. НИУ «БелГУ», г. Белгород. — 2023. — С. 418-420.
2. Зекерьяев, Р.С. Опыт использования остеопластических материалов для пластики дефекта альвеолярного отростка верхней челюсти при перфорации верхнечелюстного синуса / Р.С. Зекерьяев, С.В. Сирак // Вестник стоматологии. — 2016. — № 4. — С. 45–53.

УДК 66.019

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ДЕГРАДАЦИЮ ПОВЕРХНОСТИ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН

Воронина Н.А., Гладунова О.И.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», г. Санкт-Петербург, Россия

Аннотация. Изучено влияние обработки ультрафиолетовым излучением поверхности сверхвысокомолекулярных полиэтиленовых волокон на улучшение их смачиваемости и адгезии к полимерным связующим. Обработка значительно улучшила смачиваемость волокон, но при этом привела к снижению прочности на 8-10%. Методами инфракрасной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии выявили, что фотодеструкция носит поверхностный характер, что обеспечивает улучшение адгезии к полимерному связующему при сохранении достаточной прочности.

Ключевые слова: морфология поверхности; ультрафиолетовая обработка; сверхвысокомолекулярные полиэтиленовые волокна; деградация; инфракрасная спектроскопия.

EFFECT OF ULTRAVIOLET RADIATION ON THE DEGRADATION OF THE SURFACE OF ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE FIBERS

Voronina N.A., Gladunova O.I.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design», St. Petersburg, Russia

Abstract. The effect of ultraviolet irradiation on the surface of ultra-high-molecular-weight polyethylene fibers on improving their wettability and adhesion to polymer binders was studied. The treatment significantly improved fiber wettability, but also resulted in a decrease in strength by 8-10%. Infrared spectroscopy and scanning electron microscopy revealed that photodegradation is surface-specific, improving adhesion to polymer binders while maintaining sufficient strength.

Keywords: surface morphology; UV treatment; ultra-high molecular weight polyethylene fibers; degradation; infrared spectroscopy

В современном мире синтетические волокна, благодаря своим уникальным свойствам, занимают важное место во многих отраслях промышленности. Благодаря сочетанию высокой прочности и низкой плотности, сверхвысокомолекулярные полиэтиленовые (СВМПЭ) волокна все чаще рассматриваются как высокоэффективный армирующий наполнитель при создании полимерных композиционных материалов (ПКМ). Однако их слабая адгезия практически ко всем термореактивным связующим сдерживает их широкое применение. В связи с этим, актуальным вопросом является модификация поверхности СВМПЭ волокон с целью улучшения адгезионного взаимодействия с полимерным связующим (ПС) [1].

Ранее нами были проведены работы по модификации поверхности СВМПЭ волокон с помощью ультрафиолетового (УФ) излучения, в ходе которой выявили продолжительность УФ обработки, при которой достигается наилучшая смачиваемость волокон ПС. Показано, что после УФ обработки смачиваемость улучшилась на 100% [2]. Однако, при этом прочность модифицированных волокон уменьшалась на 8-10 % по сравнению с исходными.

Улучшение смачиваемости СВМПЭ волокон и некоторое снижение прочности после УФ обработки видимо связаны с изменением морфологии поверхности и деградацией поверхностного слоя СВМПЭ волокон.

Далее, с помощью метода инфракрасной (ИК) спектроскопии были изучены химические и физические изменения в СВМПЭ волокнах до и после УФ обработки. Этот метод позволяет выявить появление новых химических групп и изменение структуры полимера, что свидетельствует о процессах деградации (рис.1).

Результаты ИК спектроскопии, представлены на рисунке 1. Для СВМПЭ волокна, обработанного УФ излучением, наблюдается увеличение интенсивности пиков пропускания для трёх характеристических полос, по сравнению с исходным СВМПЭ полимером:

- 1) полосы 2917 и 2850 см^{-1} , характерные для колебаний С–Н связей в метиленовых (CH_2) группах алкильных цепей, увеличилась на 48%.
- 2) полосы 1472 и 1467 см^{-1} , связанные с деформационными колебаниями CH_2 групп, увеличилась на 44%.
- 3) полосы 730 и 720 см^{-1} относятся к растрескиванию длинных алкильных цепей, колебаниям CH_2 в краевых позициях или замещению ароматических или алкильных групп. Увеличение полос составляет 40%.

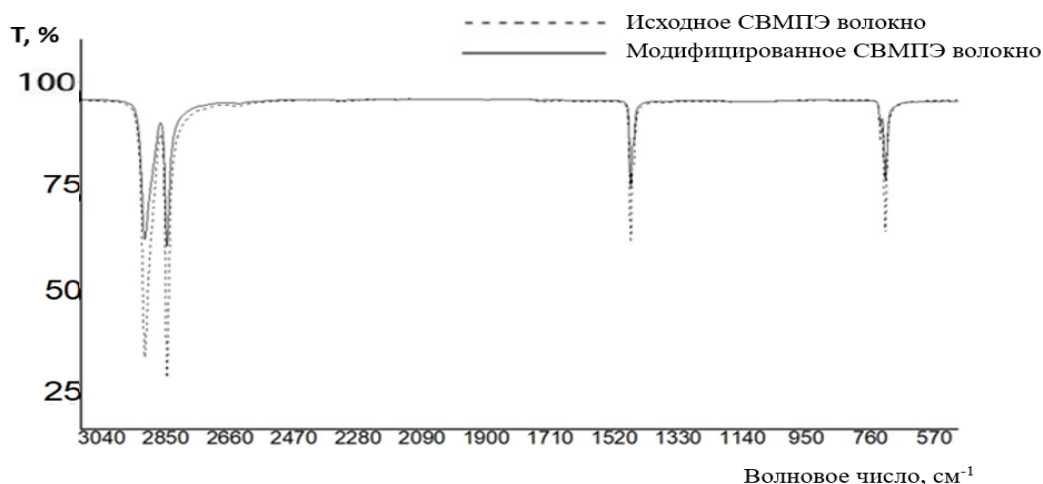


Рисунок 1 – ИК спектры пропускания СВМПЭ волокна

Такое увеличение интенсивности пиков пропускания в указанных областях у СВМПЭ волокон, после обработки УФ излучением, может указывать на изменение структуры, которое связано с уменьшением концентрации CH_2 групп и алкильных цепей, а также с уменьшением степени упорядоченности макромолекул [3].

Изменение морфологии поверхности полимера может также влиять на интенсивность ИК излучения молекулами или их фрагментами. С помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) была исследована морфология поверхности исходных СВМПЭ волокон и волокон, обработанных УФ излучением (рис. 2). Поверхность исходных СВМПЭ волокон, представленных на рисунке 2 а, характеризуется ровной поверхностью, без видимых дефектов и повреждений.

После обработки УФ излучением СВМПЭ волокна приобрели более рельефную и дефектную поверхность.

Таким образом, модификация СВМПЭ волокон с использованием УФ излучения приводят к изменениям как в надмолекулярной структуре полимера, связанной с уменьшением степени упорядоченности (кристалличности) полимерных цепей, так и к деградации поверхности, которая выражается в изменение рельефа с образованием

дефектных элементов. Однако, тот факт, что после УФ обработки СВМПЭ волокна теряют не более 8-10 % своих прочностных характеристик, может свидетельствовать о том, что процессы фотодеструкции ограничены глубиной проникновения и затрагивают только поверхностные слои филаментов [4].

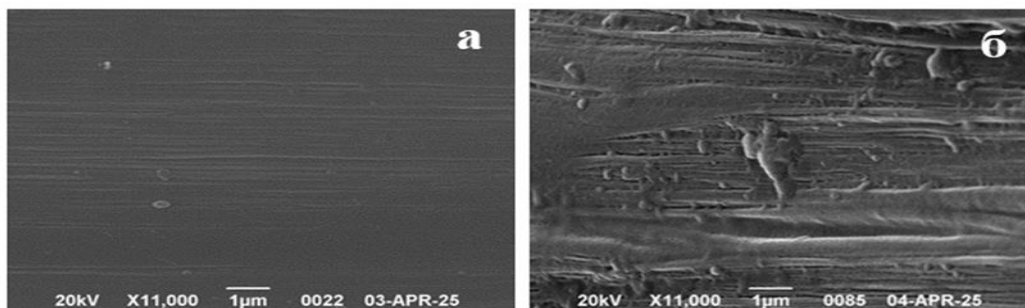


Рисунок 2 – Морфология поверхности СВМПЭ волокон: а) поверхность исходного СВМПЭ; б) поверхность СВМПЭ после УФ обработки

Такая поверхностная модификация СВМПЭ полимера может обеспечить баланс между улучшением адгезионного взаимодействия и минимальной деградацией материала, что важно для применения СВМПЭ волокон в качестве армирующего наполнителя в ПКМ.

Литература

1. Каблов, Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. – 2016. – №2 (14). – С. 16-21.
2. Воронина, Н.А. Модификация СВМПЭ волокон с целью улучшения адгезионных свойств /Н.А. Воронина, О.И. Гладунова // Композитный мир. — 2025. — № 2 (111). — С. 42-43.
- Brian, C. S. The Infrared Spectra of Polymers II: Polyethylene // Spectroscopy. — 2021. — Vol. № 36 (9). – P. 24-29.
3. Влияние ультрафиолетового излучения на поверхностные свойства модифицированных сверхмодульных полиэтиленовых волокон / И. А. Гришанова, И. Ш. Абдуллин, Л. Н. Абуталипова, О. С. Мигачева // Вестник технологического университета. – 2013. – № 2 (16) – С. 102-104.

УДК 678.5

ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ НАПОЛНИТЕЛИ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

¹Готлиб Е.М., ²Дутова В.С., ²Гимранова А.Р., ²Валеева А.Р.

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ», г. Казань, Россия

Аннотация. В работе изучались фазовый состав микропористых кристаллических наполнителей: цеолитов и волластонита, а также их влияние на физико-механические свойства эпоксидных полимеров. По результатам проведенных экспериментов установлено,

что исследуемые наполнители повышают адгезионную прочность, твердость и износостойкость эпоксидных материалов.

Ключевые слова: эпоксидная смола, эпоксидные группы, цеолит, износ, твердость

ZEOLITE-CONTAINING FILLERS IN EPOXY POLYMERS

¹Gotlib E.M., ²Dutova V.S., ²Gimranova A.R., ²Valeeva A.R.

¹Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

²Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev–KAI», Kazan, Russia

Abstract. This study examined the phase composition of microporous crystalline fillers: zeolites and wollastonite, as well as their effect on the physical and mechanical properties of epoxy polymers. The results of the experiments showed that the studied fillers increase the adhesive strength, hardness, and wear resistance of epoxy materials.

Keywords: epoxy resin, epoxy groups, zeolite, wear, hardness

Специфическая пористость структуры цеолитов, связанная с наличием у них системы алюмокремнекислородных тетраэдров, образующих каркас с развитой системой пор и каналов [1], обуславливает эффективность их применения в качестве наполнителей резин, термопластов и синтетических смол [2-4].

Интересны, в частности, цеолитсодержащие породы Татарско-Шатрашанского месторождения, которые представляют собой сложную поликомпонентную систему, в состав которой входят: цеолит, опал-кристобалит-тридимитовая фаза, монтмориллонит, кальцит и аморфный диоксид кремния [5]. Последний может использоваться для синтеза перспективных наполнителей полимеров - силикатов кальция [6].

Изучались композиции на основе диановой эпоксидной смолы CYD 128, с массовой долей эпоксидных групп 23,2%, производства китайской компании Sinorec.

Для отверждения в течение 7 суток при комнатной температуре применялся аминоалкилфенол АФ-2 (ТУ 2494-052-00205423-2004), при эквимольном соотношении [эпоксигруппы]:[амин].

Как наполнители использовались: цеолит производства ЦЕО групп (ТУ 08.11.12-003-00327325428-2019) и волластонит, синтезированный твердофазным методом, на основе цеолит-кремнистой породы (ЦКП) Татарско-Шатрашанского месторождения [6].

Определение износостойкости наполненных материалов проводилось на экспериментальной установке «ЭУОСТИИ-1», по ГОСТ 32299-2013 на приборе Shimadzu AG-50 kNX, при использовании программного обеспечения Shimadzu Trapiziumx. Твердость определялась на переносном твердомере по методу Шора по шкале D (ГОСТ 24621-91). Адгезионная прочность оценивалась методом отрыва на стальных образцах по ГОСТ 32299-2013.

Микропористые кристаллические наполнители, такие как цеолиты (алюмосиликаты), и волластонит (силикат кальция) могут существенно улучшать комплекс физико-механических характеристик полимеров [7,8], поэтому мы изучали их в качестве наполнителей эпоксидных смол.

Основными компонентами цеолита являются клиноптилолит и кварц. Синтетический силикат кальция содержит, преимущественно, β Волластонит и также и кристаллические диоксиды кремния - кристобалит, тридимит и кварц [6].

Анализ экспериментальных данных показал, что исследуемые наполнители повышают адгезионную прочность к стали, твердость и износостойкость (табл. 1) эпоксидных материалов.

Таблица 1 - Эксплуатационные характеристики наполненных эпоксидных композиций

| № п/п | Тип наполнителя | Износ, 10^{-6} м | Твердость, HSD | Адгезия к стали, МПа |
|-------|---------------------------|--------------------|----------------|----------------------|
| 1 | Цеолит | 11,2 | 46,6 | 2,8 |
| 2 | Синтетический волластонит | 10,5 | 48,8 | 3,4 |
| 3 | Ненаполненный полимер | 18,3 | 45,8 | 2,1 |

Примечание: концентрация наполнителей 20 мас. ч на 100 мас. ч CYD 128

Рост эксплуатационных показателей при наполнении цеолитом, по мнению авторов работы [9], связан с тем, что смола может активно взаимодействовать с этим алюмосиликатом, через процесс поверхностной абсорбции, и задерживаться в туннельных каналах в структуре цеолита.

В тоже время, адгезионные и прочностные характеристики выше при использовании в качестве наполнителя синтетического волластонита на основе ЦКП. Это обусловлено, вероятно, тем, что пористая структура и каналы в цеолите могут увеличивать напряжение на границе раздела матрица-наполнитель, что способно ускорять процесс разрушения [9].

Волластонит, как известно [8], оказывает микроармирующий эффект в эпоксидных материалах.

Цеолит и синтетический силикат кальция на основе цеолит-кремнистой породы являются перспективными наполнителями эпоксидных материалов, так как позволяют повысить их адгезию к стали, твердость и износостойкость.

Менее эффективным является применение цеолита, обеспечивающего меньший уровень эксплуатационных показателей эпоксидных материалов, из-за наличия у него пористой структуры с каналами, что может увеличивать напряжение на границе раздела фаз матрица-наполнитель.

Литература

1. Movsumadze, E.M. Natural and synthetic zeolites: their preparation and use / E.M. Movsumadze, M.L. Pavlov, B.G. Uspensky, N.D. Kostina, // Handbook of Zeolite Science and Technology CRS, Press, 2003. - P. 1204.
2. Zaharri, N. Optimization of Zeolite as Filler in Polypropylene Composite / N. Zaharri, N. Othman // Journal of Reinforced Plastics and Composites. – 2009. - 29(14). - P. 2211-2226.
3. Конысбек, Ж.К. Исследование влияния цеолитовых наполнителей на свойства резин / Ж.К. Конысбек, М.Е. Ким, С.А. Сакибаева, А.О. Оразымбетова, У.С. Жантасова // Научные труды ЮКГУ им. М. Ауэзова. – 2018. - №3(47). - С. 24-31.
4. Спиридонов, А.М. Перспективы применения кислотоактивированного природного цеолита месторождения Хонгуруу (Якутия) для наполнения полимеров / А.М. Спиридонов, В.В. Корякина, А.А. Охлопкова, М.Д. Соколова, Е.Ю. Шиц // Вестник северо-восточного федерального университета им. М.К. АММОСОВА. – 2014. - Т. 11. - №: 3. - С. 7-12.
5. Шарафиев, Д.Р. Анализ потребительских свойств природных цеолитов в странах СНГ / Д.Р. Шарафиев, А.И. Хацринов // Вестник технологического университета. - 2016. - Т. 19. - №12. – С. 95-98.
6. Мишагин, К.А. Получение волластонита из цеолитсодержащей породы методом твердофазного синтеза / К.А. Мишагин, Е.С. Ямалеева, Е.М. Готлиб, А.И. Хацринов // Вестник ВГУИТ. - 2023. - Т. 85. - № 4. - С. 145–151.
7. Mamytbekov, G.K. Polymer–Zeolite Composites: Synthesis, Characterization and Application / G.K. Mamytbekov, D.A. Zheltov, O.S. Milts and Y.tR. Nurtazin // Colloids Interfaces. - 2024. - 8(1). - 8.
8. Готлиб, Е.М. Сравнение модифицирующего действия в эпоксидных полимерах природного и синтетического волластонита / Е.М. Готлиб, Т.Н.Ф. Ха, А.Р. Хасанова, Э.Р. Галимов // Вестник Томского государственного университета. Химия. - 2019. - № 13. – С. 13–19.
9. Nasution, H. The effect of filler content on the properties of zeolite particle reinforced unsaturated polyester composites / H. Nasution; H. Harahap; S. Pandia; M. T. Al Fath //International Postgraduate Conference on Materials, Minerals & Polymer (MAMIP) AIP Conf. Proc. – 2019. - V. 2267, Is. 1.-020053-1–020053-6

УДК 678

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ С ПОЛЫМИ СТЕКЛЯННЫМИ МИКРОСФЕРАМИ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ УДЕЛЬНЫХ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТРЕХСЛОЙНЫХ КОМПОЗИТНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Жуков В.А., Магрицкий А.С., Разина Г.М.

Акционерное общество «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология»
им. А.Г. Ромашина, г. Обнинск, Россия

Аннотация: В данной статье исследуется влияние модификации полимерного заполнителя на массовую эффективность трехслойных конструкций из полимерных композиционных материалов. Цель модификации – повысить прочность, жесткость, теплостойкость и устойчивость к ударным нагрузкам полимерного заполнителя при снижении его удельного веса.

Ключевые слова: полимерные композитные материалы, трехслойные конструкции, полимерный заполнитель, сферопластик, фуллерен, оксид титана

MODIFICATION OF POLYMERIC FILLER WITH HOLLOW GLASS MICROSPHERES TO IMPROVE SPECIFIC STRENGTH CHARACTERISTIC OF SANDWICH COMPOSITE STRUCTURES

Zhukov V.A., Magritsky A.S., Razina G.M.

Joint Stock Company «Obninsk Scientific and Production Enterprise «Technologiya» named after A.G. Romashin, Obninsk, Russia

Abstract. In this article, influence of modification of polymeric filler on weight efficiency of flight vehicles is investigated. The modification purpose – to increase durability, rigidity, heat resistance and resistance to shock loadings of polymeric filler at decrease in its specific weight.

Keywords: polymeric composite materials, three-layered designs, polymeric filler, spheroplastic, fullerene, titanium oxide

В современных условиях развития авиационно-космической отрасли особую актуальность приобретает создание конструкционных материалов с оптимальным соотношением «прочность-вес» [1]. По данным отраслевых исследований, применение облегченных композитных материалов позволяет снизить массу конструкций до 30% при сохранении требуемых характеристик.

Полимерные наполнители, в частности сферопластики, представляют собой перспективное направление развития композитных материалов благодаря уникальным характеристикам: низкой плотности и высокой механической прочности [2]. Среди отечественных разработок особое место занимает полимерный наполнитель ПЗ-2, демонстрирующий лучшие показатели весовой эффективности при сохранении высоких прочностных характеристик. Материал успешно применяется в производстве обечаек головного обтекателя ракет-носителей семейства «Ангара».

Для оптимизации плотности полимерного наполнителя содержание микросфер в составе было увеличено до 35% при сохранении технологических параметров. Для компенсации снижения содержания смолы и поддержания требуемых характеристик введены модификаторы: фуллерен (C_{60}), оксид титана (TiO_2) и электрокорунд.

Исследования проводились на образцах сферопластика ПЗ-2 с использованием следующих методов:

- Механические испытания на сжатие при скорости нагружения 1 мм/мин;
- Калориметрический анализ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК);
- Денсиметрические измерения плотности образцов размером 10×10×15 мм.

Результаты исследований приведены в таблицах 1-4.

Таблица 1- Зависимость температуры начала отверждения от содержания модифицирующей добавки

| Масс. доля добавки, % | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 3,0 |
|--|-------------|-------------|------------|------------|------------|
| T (C ₆₀), °C | 96,5 ± 0,5 | 95,3 ± 0,5 | 94,1 ± 0,5 | 84,7 ± 0,5 | 83,0 ± 0,5 |
| T (TiO ₂), °C | 92,6 ± 0,5 | 92,0 ± 0,5 | 91,8 ± 0,5 | 91,6 ± 0,5 | 88,0 ± 0,5 |
| T (Al ₂ O ₃), °C | 108,0 ± 0,5 | 102,0 ± 0,5 | 95,2 ± 0,5 | 92,5 ± 0,5 | 84,0 ± 0,5 |

Таблица 2 – Зависимость характеристик сферопластика в условиях изменения концентрации C₆₀.

| Масс. доля C ₆₀ , % | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 3,0 |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Сжатие, МПа | 18,7 ± 0,8 | 19,8 ± 0,4 | 21,4 ± 0,5 | 22,5 ± 0,8 | 23,6 ± 0,6 |
| Плотность, кг/м ³ | 426,3 ± 7,5 | 429,2 ± 3,9 | 430,8 ± 4,0 | 431,7 ± 5,5 | 432,9 ± 6,7 |

Таблица 3 – Зависимость характеристик сферопластика в условиях изменения концентрации TiO₂.

| Масс. доля TiO ₂ , % | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 3,0 |
|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Сжатие, МПа | 18,1 ± 0,8 | 19,4 ± 0,7 | 20,2 ± 1,6 | 20,7 ± 1,1 | 21,5 ± 1,2 |
| Плотность, кг/м ³ | 409,8 ± 5,1 | 423,3 ± 7,8 | 432,1 ± 3,4 | 437,0 ± 5,8 | 445,9 ± 7,4 |

Таблица 4 – Зависимость характеристик сферопластика в условиях изменения концентрации Al₂O₃.

| Масс. доля Al ₂ O ₃ , % | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 3,0 |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Сжатие, МПа | 18,5 ± 1,0 | 18,5 ± 1,0 | 19,8 ± 0,8 | 21,5 ± 1,1 | 22,2 ± 1,3 |
| Плотность, кг/м ³ | 414,8 ± 2,8 | 422,0 ± 2,9 | 432,0 ± 1,5 | 436,9 ± 1,7 | 438,1 ± 1,0 |

В ходе экспериментальных исследований использовали два материала: полимерный наполнитель ПЗ-2 (в соответствии с техническими условиями) и композицию с содержанием 35 % микросфер без модифицирующей добавки. Полученные данные отражены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты испытаний пасты ПЗ-2 без добавок

| Сферопластик | ПЗ-2 | ПЗ-2 (35% микросфер) |
|------------------------------|------|----------------------|
| Сжатие, МПа | 26,1 | 11,0 |
| Плотность, кг/м ³ | 480 | 390 |

В рамках исследования проведена оценка эффективности метода флотации для повышения прочностных характеристик сферопластика ПЗ-2. Флотация представляет собой технологию очистки микросфер от дефектных частиц с использованием

метилэтилкетона. Результаты испытаний образцов с флотацией и без неё представлены в таблице 6.

Таблица 6. Результаты испытаний сферопластика ПЗ-2

| Свойства \ Марка | ПЗ-2 исх | ПЗ-2 флот | Δ , % | Требования ТУ |
|---|----------|-----------|--------------|---------------|
| Плотность, кг/м ³ | 480 | 435 | -9,4 | Не более 450 |
| Сжатие, МПа | 26,1 | 27,1 | +3,8 | Не менее 15 |
| Приведенная плотность, МПа*м ³ /кг | 0,054 | 0,062 | +14,8 | - |

Выводы

1. Установлено оптимальное содержание модифицирующей добавки — 0,5% для всех исследованных модификаторов (C₆₀, TiO₂, Al₂O₃).
2. Выявлена прямая зависимость между содержанием добавки и пределом прочности при сжатии материала.
3. Определено, что наиболее эффективным модификатором для обеспечения весовой эффективности является оксид титана (TiO₂), обеспечивающий снижение плотности сферопластика на 14,6% при сохранении требуемых прочностных характеристик.
4. Предложен состав материала (35% микросфер + 0,5% TiO₂), позволяющий снизить массу конструкций (на примере обечаек головного обтекателя) на 5% без ухудшения эксплуатационных свойств.
5. Подтверждена возможность сохранения существующего технологического процесса склейки трёхслойных конструкций при введении модифицирующих добавок.
6. Доказана перспективность применения модифицированных сферопластиков в конструкциях авиационно-космической техники.
7. Флотация показала возможность снижения плотности на 9,4%, а также повышения прочности на 3,8%.

Литература

1. Каблов, Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. - 2015. - №1. - С. 36-39.
2. Соколов, И.И. Сферопластики авиационного назначения на основе эпоксидных клеев и дисперсных наполнителей / И.И. Соколов, В.Т. Минаков // Клеи. Герметики. Технологии. – 2012. - №5.- С. 22-26.

ИЗУЧЕНИЕ СТОЙКОСТИ ЭПОКСИПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКИХ НИТЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОРГАНОСИЛАНАМИ, К ДЕЙСТВИЮ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ РЕАГЕНТОВ

¹Зубова Н.Г., ²Устинова Т.П.

¹Балаковский инженерно-технологический институт - филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», г. Балаково, Россия

²Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

Аннотация. В работе представлены результаты испытаний к действию химических реагентов эпоксипластов на основе полиакрилонитрильного технического жгутика, гидратцеллюлозной технической и базальтовой нитей, модифицированных органосилановыми аппретами, свидетельствующие о высокой химической стойкости разработанных материалов, подтверждаемой рассчитанными коэффициентами.

Ключевые слова: эпоксипласты, технические нити, органосиланы, химическая стойкость, химически активные реагенты

STUDY OF THE RESISTANCE OF EPOXYPLASTS BASED ON TECHNICAL FILAMENTS MODIFIED WITH ORGANOSILANES TO THE ACTION OF CHEMICALLY ACTIVE REAGENTS

¹Zubova N.G., ²Ustinova T.P.

¹Balakovo Institute of Engineering and Technology of the National Research Nuclear University MEPhI, Balakovo, Russia

²Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Engels, Russia

Abstract. The paper presents the results of tests for the action of chemical reagents of epoxyplasts based on polyacrylonitrile technical flagella, hydrate cellulose technical and basalt filaments modified with organosilane additives, indicating the high chemical resistance of the developed materials, confirmed by the calculated coefficients.

Keywords: epoxyplasts, technical filaments, organosilanes, chemical resistance, chemically active reagents

Выбор материалов, предназначенных для получения технологического оборудования, используемого при хранении и транспортировании химически активных сред, определяется выполняемыми функциями в условиях эксплуатации объекта, характеризующих его работоспособность [1]. Среди широкого ассортимента хемостойких материалов можно выделить эпоксипласты на основе волокнистых наполнителей (например, стеклянных волокон), используемые как облицовочные покрытия при футеровке различных емкостей [2]. Замена в эпоксипластах традиционных стеклянных волокон перспективными

полиакрилонитрильными, гидратцеллюлозными и базальтовыми волокнами представляет научно-практический интерес и требует дополнительной оценки влияния различных химических растворов на стойкость армированных композиционных материалов.

Целью настоящей работы являлось изучение стойкости композиционных материалов, армированных модифицированными органосилановыми аппретами техническими нитями, к действию химически активных сред.

В работе объектами исследования являлись композиционные материалы на основе эпоксидной смолы марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), отверждаемой полиэтиленполиамином (ПЭПА) (ТУ 2413-066-18777143-15), и полиакрилонитрильного технического жгутика (ПАН-ТЖ) (ТУ 6-06-С253-87), гидратцеллюлозной технической нити (ГЦТН) (ТУ 2271-198-05763346-2000), базальтовой нити (БН) (марка НРБ 10-1200-КВ42 наружный размот), модифицированными 3-аминопропилтриэтоксисиланом (АГМ-9) (CAS 919-30-2, ISO 9001), 3-глицидоксипропилтриметоксисиланом (А-187) (CAS 2530-83-8, ISO 9001), 3-метакрилоксипропилтриметоксисиланом (А-174) (CAS 2530-85-0, ISO 9001). В качестве химически активных реагентов использовалась осадительная ванна, состоящая из серной кислоты, сульфата натрия и сульфата цинка, водные растворы серной кислоты (массовая доля моногидрата $30\pm 3\%$), гидроксида натрия (массовая доля гидроксида натрия $40\pm 3\%$) и экстракционная фосфорная кислота (массовая доля ортофосфорной кислоты $85\pm 3\%$).

В предыдущих работах [3, 4] показано увеличение прочности и монолитности композиционного материала на основе ЭД-20, армированного модифицированными органосиланами полиакрилонитрильными, гидратцеллюлозными и базальтовыми нитями, по сравнению с исходными техническими нитями (ТН), что вероятно связано с физико-химическим взаимодействием функциональных групп эпоксидного связующего и аппретированных наполнителей.

Образцы эпоксидных композиционных материалов, армированных непрерывными модифицированными техническими нитями, получали прямым прессованием (температура прессования $110\pm 5^\circ\text{C}$, давление $5\pm 0,5$ МПа, массовое соотношение эпоксидной смолы ЭД-20 и ПЭПА 10 : 1 и массовое соотношение эпоксидного связующего и ТН 1 : 1) в форме диска диаметром 50 ± 1 мм и толщиной $3\pm 0,2$ мм и определяли хемостойкость путем погружения их в химические реагенты при комнатной температуре ($20\pm 2^\circ\text{C}$) до 336 ч по ГОСТ 12020-2018. Результаты испытаний приведены на рисунке 1 и в таблице 1.

Представленные данные свидетельствуют о незначительном изменении массы образцов эпоксипластов, испытанных к действию химических реагентов, которое не превышает 1% для композитов на основе модифицированных ПАН-нитей (рис. 1), и о достижении равновесия всех исследуемых образцов при времени испытания 168 ч.

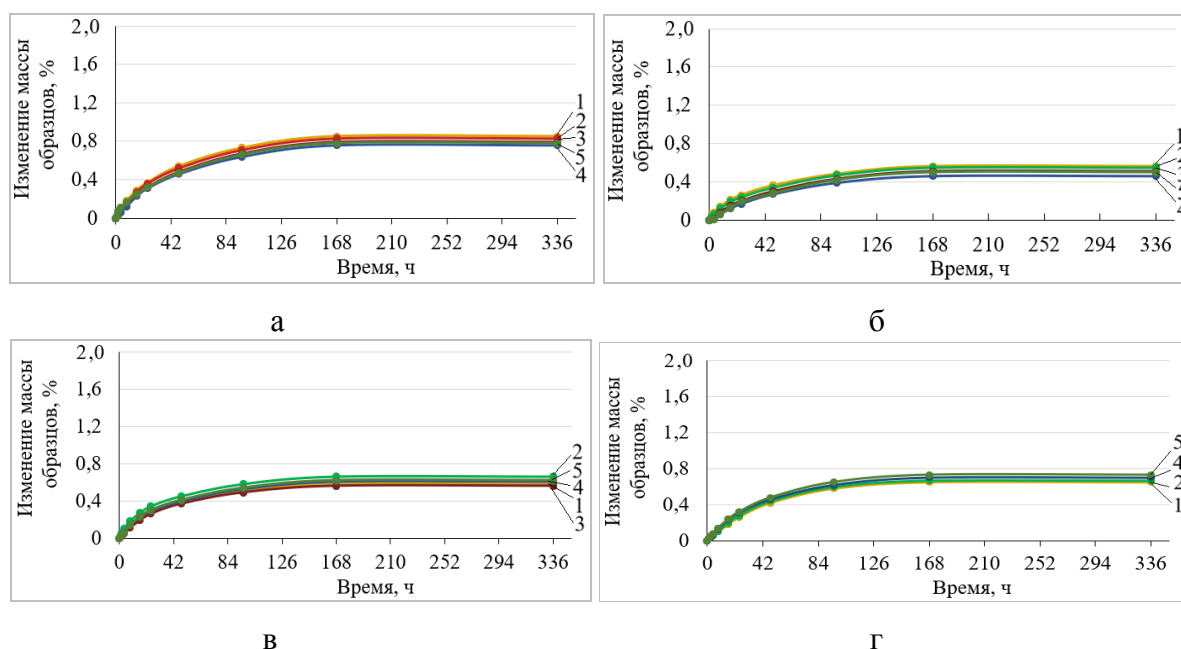


Рисунок 1 – Изменение массы образцов композитов на основе ПАН-ТЖ в среде осадительной ванны (а), на основе БН в среде раствора: гидроксида натрия (б), серной кислоты (в), фосфорной кислоты (г): 1-ЭД-20; 2-ЭД-20+ТН; 3-ЭД-20+ТН+АГМ-9; 4-ЭД-20+ТН+А-187; 5-ЭД-20+ТН+А-174

Таблица 1 – Параметры химической стойкости эпоксипластов

| Состав композиционного материала | Коэффициент диффузии, см ² /с | Коэффициент сорбции, г/см ³ | Коэффициент проницаемости, г·см/см ² ·с |
|--|--|--|--|
| Испытательная жидкость: осадительная ванна | | | |
| ЭД-20 ненаполненная | $0,7 \cdot 10^{-7}$ | $0,6 \cdot 10^{-2}$ | $0,4 \cdot 10^{-9}$ |
| ЭД-20+ПАН-ТЖ | $0,8 \cdot 10^{-7}$ | $0,3 \cdot 10^{-2}$ | $0,2 \cdot 10^{-9}$ |
| ЭД-20+ПАН-ТЖ+АГМ-9 | $0,9 \cdot 10^{-7}$ | $0,2 \cdot 10^{-2}$ | $0,2 \cdot 10^{-9}$ |
| ЭД-20+ПАН-ТЖ+А-187 | $0,1 \cdot 10^{-6}$ | $0,1 \cdot 10^{-2}$ | $0,1 \cdot 10^{-9}$ |
| ЭД-20+ПАН-ТЖ+А-174 | $0,2 \cdot 10^{-6}$ | $0,8 \cdot 10^{-3}$ | $0,2 \cdot 10^{-9}$ |
| Испытательная жидкость: гидроокись натрия (концентрация 40±2%) | | | |
| ЭД-20 ненаполненная | $0,2 \cdot 10^{-7}$ | $0,2 \cdot 10^{-1}$ | $0,4 \cdot 10^{-9}$ |
| ЭД-20+БН | $0,6 \cdot 10^{-7}$ | $0,2 \cdot 10^{-2}$ | $0,1 \cdot 10^{-9}$ |
| ЭД-20+БН+АГМ-9 | $0,9 \cdot 10^{-7}$ | $0,5 \cdot 10^{-3}$ | $0,5 \cdot 10^{-10}$ |
| ЭД-20+БН+А-187 | $0,8 \cdot 10^{-8}$ | $0,6 \cdot 10^{-3}$ | $0,5 \cdot 10^{-11}$ |
| ЭД-20+БН+А-174 | $0,2 \cdot 10^{-7}$ | $0,2 \cdot 10^{-2}$ | $0,4 \cdot 10^{-10}$ |
| Испытательная жидкость: серная кислота (концентрация 30±2%) | | | |
| ЭД-20 ненаполненная | $0,4 \cdot 10^{-7}$ | $0,2 \cdot 10^{-3}$ | $0,8 \cdot 10^{-11}$ |
| ЭД-20+БН | $0,3 \cdot 10^{-6}$ | $0,5 \cdot 10^{-3}$ | $0,2 \cdot 10^{-9}$ |
| ЭД-20+БН+АГМ-9 | $0,3 \cdot 10^{-7}$ | $0,2 \cdot 10^{-3}$ | $0,6 \cdot 10^{-11}$ |
| ЭД-20+БН+А-187 | $0,1 \cdot 10^{-6}$ | $0,5 \cdot 10^{-3}$ | $0,5 \cdot 10^{-10}$ |
| ЭД-20+БН+А-174 | $0,1 \cdot 10^{-6}$ | $0,5 \cdot 10^{-3}$ | $0,5 \cdot 10^{-10}$ |
| Испытательная жидкость: фосфорная кислота (концентрация 85±3%) | | | |
| ЭД-20 ненаполненная | $0,2 \cdot 10^{-7}$ | $0,1 \cdot 10^{-2}$ | $0,2 \cdot 10^{-10}$ |
| ЭД-20+БН | $0,4 \cdot 10^{-7}$ | $0,5 \cdot 10^{-3}$ | $0,2 \cdot 10^{-10}$ |
| ЭД-20+БН+А-187 | $0,5 \cdot 10^{-7}$ | $0,8 \cdot 10^{-3}$ | $0,4 \cdot 10^{-10}$ |
| ЭД-20+БН+А-174 | $0,6 \cdot 10^{-7}$ | $0,1 \cdot 10^{-2}$ | $0,6 \cdot 10^{-10}$ |

Результаты эксперимента подтверждаются рассчитанными коэффициентами, характеризующими высокую стойкость эпоксипластов к действию химических сред (табл. 1).

Таким образом, аппретирование ТН силанами АГМ-9, А-187 и А-174 и введение их в эпоксидное связующее обеспечивает высокое сохранение монолитности разработанных армированных композитов, что подтверждается результатами испытаний на стойкость образцов к действию химических реагентов, и позволяет рекомендовать эти материалы для получения деталей и конструкций, используемых при хранении и транспортировании химически активных сред.

Литература

1. Шевченко, А.А. Физикохимия и механика композиционных материалов: учебное пособие для вузов / А.А. Шевченко. - СПб: ЦОП «Профессия», 2010. - 224 с.
2. Патент N 2183649 Российская Федерация, C09D 5/08, 163/02, C09J 163/02, C08L 63/02. Способ защиты от коррозии резервуаров, цистерн и тары / заявитель и патентообладатель: - N 2001102675/04; заявл. 29.01.2001; опубликовано 20.06.2002 / Кравцов В.В., Каравайченко М.Г.; заявитель ЗАО «Нефтемонтаждиагностика». - 7 с.
3. Evaluation of the Properties and Structural Characteristics of Organosilane-Modified Chemical Fibers and Polymer Composites Based on Them / N.G. Zubova, V.M. Gerasimova, N.L. Levkina [et al.] // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2021. - V. 94. - N 5. - P. 655-665.
4. Зубова, Н.Г. Физико-химические закономерности формирования структуры и свойств эпоксидных композитов на основе модифицированных органосиланами армирующих систем / Н.Г. Зубова, Т.П. Устинова // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности - 2024. - N 3.

УДК 546.56

СИНТЕЗ ГИДРИДА ТИТАНА ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

Кузнецов В.С., Сулхаев С.Т., Макарова А.Д., Гороховский А.В., Гоффман В.Г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Саратов, Россия

Аннотация. В работе методом рентгенофазового анализа исследовано влияние времени химического гидрирования (1 и 3 часа) в соляной кислоте на фазовый состав и структурные характеристики образцов на основе титана. Определены параметры кристаллической решетки и размер кристаллитов для обеих фаз. Вычислена проводимость.

Ключевые слова: гидрид титана, синтез, рентгенофазовый анализ, проводимость

SYNTHESIS OF TITANIUM HYDRIDE FOR ENERGY STORAGE ELECTRODES

Kuznetsov V.S., Sulkhayev S.T., Makarova A. D., Gorokhovskiy A.V., Goffman V. G.

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov

Abstract. This study utilized X-ray diffraction to investigate the effect of chemical hydrogenation time (1 and 3 hours) in hydrochloric acid on the phase composition and structural characteristics of titanium-based samples. The crystal lattice parameters and crystallite sizes were determined for both phases. Conductivity was calculated.

Keywords: titanium hydride, synthesis, X-ray diffraction, conductivity

Гидрид титана (TiH_2) является важным функциональным материалом, находящим применение в различных областях: в качестве источника водорода, порообразователя при изготовлении металлических пен и пористых материалов, а также в электродных материалах накопителей энергии [1,2]. Одним из простых и экономичных методов получения гидрида титана является его химическое гидрирование в водных растворах кислот, в частности, в соляной кислоте (HCl). Однако, получение чистого продукта TiH_2 является не простой задачей.

Процесс гидрирования титана является диффузионно-контролируемым и протекает через ряд последовательных стадий [3], которые заключаются в образовании поверхностного гидридного слоя, его рост и, наконец, полное превращение объема материала в гидрид титана. Кинетика этого процесса и конечные структурные характеристики продукта сильно зависят от условий синтеза: концентрации кислоты, температуры и, что особенно важно, времени обработки. Недостаточное время проведения процесса приводит к формированию нестехиометрического гидрида (TiH_x , где $x < 2$) и наличию остаточной непрореагировавшей фазы $\alpha\text{-Ti}$, что существенно ухудшает функциональные свойства материала.

Целью настоящей работы являлось установление критической продолжительности обработки, необходимой для полного фазового превращения титана в стехиометрический гидрид титана, и комплексная характеристика структурных изменений на различных стадиях процесса методом РФА и определение величины проводимости при нормальных условиях.

Образцы порошка титана размером около 100 мкм обрабатывались в водном растворе соляной кислоты. Длительность обработки составила 1 и 3 часа. После обработки образцы были промыты и высушены.

Рентгенофазовый анализ (XRD) полученных продуктов проводился на дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Швейцария) в режиме непрерывного сканирования в диапазоне углов $2\theta = 30\text{--}70^\circ$ с использованием $\text{Cu K}\alpha$ -излучения ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Идентификация фаз проводилась с помощью базы данных ICDD (International Centre for Diffraction Data). Определение параметров элементарной ячейки и размера кристаллитов (когерентно рассеивающих областей) проводилось в программе MATCH! с использованием уравнений Брэгга-Вульфа, Шеррера и уточнения Ритвельда. Проводимость определяли с помощью импедансметра Novocontrol Alpha AN (Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, Germany).

Дифрактограмма образца, обработанного в течение 1 часа, демонстрирует сложную многофазную картину. Наблюдаются рефлексы, соответствующие двум кристаллическим фазам.

Основная фаза была идентифицирована как гидрид титана с кубической структурой типа CaF_2 (пространственная группа Fm-3m). Расчет параметра решетки по наиболее интенсивному рефлексу (200) дал значение $a = 4.48 \text{ \AA}$. Данное значение существенно превышает параметр решетки стехиометрического гидрида TiH_2 ($a \approx 4.44 \text{ \AA}$) и характерно для нестехиометрического гидрида TiH_x , где $x \approx 1.6\text{--}1.7$. Увеличение параметра решетки связано с внедрением атомов водорода в тетраэдрические пустоты, что приводит к искажению и «раздуванию» решетки.

Вторая фаза была однозначно идентифицирована как гексагональный $\alpha\text{-Ti}$ (пространственная группа $\text{P6}_3/\text{mmc}$), о чем свидетельствуют рефлексы с индексами (002) при $\sim 38.5^\circ$ и (101) при $\sim 40.3^\circ$. Наличие этих пиков указывает на то, что процесс гидрирования не прошел до конца и затронул лишь поверхностные и приповерхностные слои материала.

Расчет размера кристаллитов гидридной фазы по рефлексу (111) по формуле Шеррера показал, что они являются нанокристаллическими и составляют примерно 19 нм. Значительное уширение всех пиков гидридной фазы также свидетельствует о наличии высоких микронапряжений в кристаллической решетке, вызванных быстрым внедрением водорода и образованием большого количества дефектов.

Дифрактограмма образца после 3-часовой обработки кардинально отличается от предыдущей. Пики, соответствующие $\alpha\text{-Ti}$, полностью отсутствуют, что свидетельствует о завершении фазового превращения во всем объеме зерен порошка.

Все наблюдаемые рефлексы идеально индексируются в кубической сингонии и полностью соответствуют эталонной карте ICDD № 00-025-0981 для стехиометрического гидрида титана TiH_2 . Расчет параметра решетки дает значение $a = 4.44 \text{ \AA}$, что является эталонным для данной фазы и подтверждает ее стехиометрический состав.

Качественно изменились и морфологические характеристики пиков. Они стали значительно уже и симметричнее. Расчет размера кристаллитов по тому же рефлексу (111) показал, что их средний размер увеличился более чем в два раза и составил около 42 нм. Низкий и ровный фон на дифрактограмме, а также отсутствие каких-либо посторонних рефлексов в областях, характерных для оксидов титана (например, пик анатаза при $\sim 25.3^\circ$ или рутила при $\sim 27.4^\circ$), позволяют заключить, что полученный продукт представляет собой однофазный, высокочистый TiH_2 .

И так, на первой стадии (1 час) происходит быстрое образование зародышей гидридной фазы на поверхности и их рост. Этот процесс протекает быстро и сопровождается большими

градиентами концентрации водорода и значительными напряжениями, что приводит к формированию мелкокристаллического, нестехиометрического и напряженного слоя TiH_x .

При увеличении времени обработки до 3 часов водород успевает продиффундировать в весь объем материала. Происходит выравнивание концентрации водорода по сечению, что приводит к установлению стехиометрического состава ($x \rightarrow 2$) и соответствующему уменьшению параметра решетки до равновесного значения.

Проводимость полученного стехиометрического дигидрида титана 2,0 См/см и 0,1 См/см на частотах 500 кГц и 0,1 Гц соответственно.

Обработка в течение 1 часа приводит к образованию двухфазного продукта, состоящего из нанокристаллического (размер кристаллитов ~ 19 нм) нестехиометрического гидрида TiH_x ($a = 4.48$ Å) и остаточного α -Ti. Увеличение времени обработки до 3 часов обеспечивает полное фазовое превращение с образованием однофазного, стехиометрического гидрида титана TiH_2 ($a = 4.44$ Å) с размером кристаллитов около 42 нм и минимальным уровнем микронапряжений. Анализ импедансных спектров и частотных зависимостей проводимости будет представлен авторами в следующих работах.

Литература

1. Industrial application of titanium hydride powder / V. Duz [et al.] //Metal Powder Report. – 2017. – Т. 72. – №. 1. – С. 30-38.
2. Wang, W. E. Thermodynamic evaluation of the titanium-hydrogen system //Journal of alloys and compounds. – 1996. – Т. 238. – №. 1-2. – С. 6-12.
3. Billeter, E. Surface properties of the hydrogen–titanium system / E.Billeter, Z.Łodziana, A.Borgschulte // The Journal of Physical Chemistry C. – 2021. – Т. 125. – №. 45. – С. 25339-25349.

УДК 678.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОКИСЛЕННОГО ГРАФИТА ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИАМИДА-6 НА СТАДИИ ЕГО СИНТЕЗА

Левкина Н.Л., Леонов Д.В., Устинова Т.П.

Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

Аннотация. Показано, что введение электрохимически или химически окисленного графита на стадии синтеза полиамида-6 вызывает рост электропроводности, теплопроводности и снижение коэффициента трения модифицированного полимера и определяет конкурентоспособность разработанных материалов на рынке полимерной продукции.

Ключевые слова: полиамид-6, окисленный графит, полимеризационное совмещение компонентов, функциональные свойства.

STUDYING THE EFFICIENCY OF USING OXIDIZED GRAPHITE FOR MODIFICATION OF POLYAMIDE-6 AT THE SYNTHESIS STAGE

Levkina N.L., Leonov D.V., Ustinova T.P.

Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University
of Saratov, Engels, Russia

Abstract. It is shown that the introduction of electrochemically or chemically oxidized graphite during the synthesis of polyamide-6 increases the electrical conductivity and thermal conductivity and reduces the friction coefficient of the modified polymer, thereby determining the competitiveness of the developed materials in the polymer market.

Keywords: polyamide-6, oxidized graphite, polymerization-induced compatibility of components, functional properties

Модификация полимеров малыми добавками - распространённый способ направленного изменения их свойств, позволяющий повысить эксплуатационные характеристики или придать им новые функции. Помимо традиционных подходов к термопластам: полиамидам и другим полимерам, перспективна их модификация на стадии синтеза самого полимера [1]. Разработанное авторами решение по получению модифицированного полиамида-6 [2] сокращает последовательность технологических операций, расширяет набор эксплуатационных свойств и свидетельствует о его экономической и экологической эффективности. В работе исследовали возможность применения окисленного графита, полученного разными способами, для расширения ассортимента дисперсных модификаторов полиамида-6, применяемых в процессе полимеризационного наполнения.-

В качестве модификаторов применяли электрохимически [3] и химически [4] окисленный графит (табл. 1).

Образцы, модифицированного полиамида-6, получали введением исследуемых добавок в процессе полимеризации капролактама [5,6]. Методы исследования включали оптическую микроскопию, ИК- и хромато-масс-спектроскопию, дифференциально-сканирующую калориметрию, термогравиметрический и рентгеноструктурный анализ, а также методы оценки механических свойств полимерных композитов.

Для определения состава электрохимически и химически окисленного графита (ЭХОГ и ХОГ) использовали инфракрасную спектроскопию. Результаты (рис. 1) показывают сходство спектральной картины модификаторов, подтверждаемого наличием пиков в диапазоне 1680-1620 см^{-1} (валентные колебания двойных связей углерода) и около 3400 см^{-1} (ОН-группы). Однако ЭХОГ демонстрирует более высокую интенсивность пиков, следовательно, большую реакционную активность по сравнению с ХОГ (рис.1, кр. 2).

Таблица 1 – Качественные характеристики исследуемых модификаторов

| Показатели | Электрохимически окисленный графит | Химически окисленный графит марки EG 250-80* |
|--|---|--|
| Внешний вид | Темно-серый порошок с металлическим блеском | Порошок черного цвета |
| Плотность, г/см ³ | 0,21-0,22 | 0,53 |
| Размер частиц, мкм | 1,25-4,10 | 8** |
| Температура первоначального расширения, °С | 150 | 200 |
| Показатель расширения, мл/г | 250 | 280 |
| Значение, pH | 6,0 | 6,00 |

Примечание: * - данные сертификата; ** - общее содержание более 84%.

Учитывая близкие к температуре полимеризации полиамида-6 коэффициенты теплового расширения модификаторов, провели оценку поведения полимера на стадии синтеза с использованием оптической микроскопии (рис.2). Это подтвердило эффект терморасширения частиц окисленного графита и позволило рассчитать изменение их размеров в полимерной матрице (табл. 2).

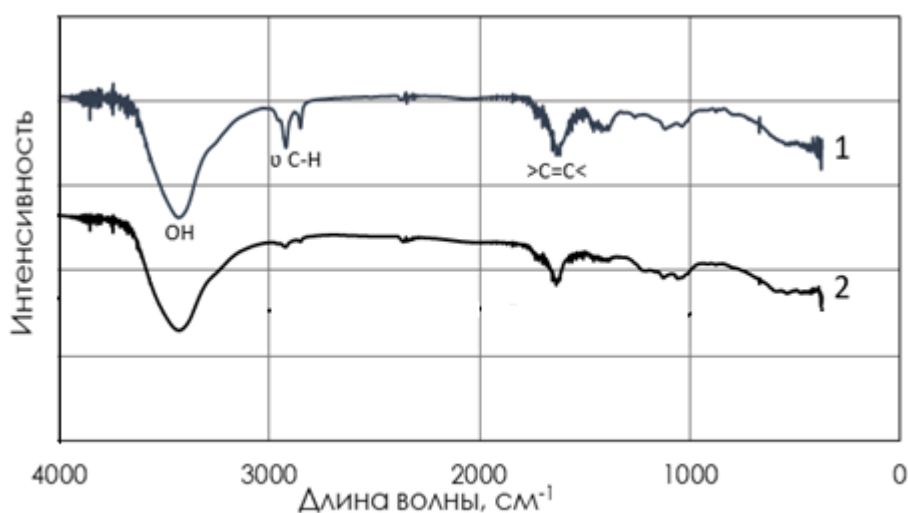


Рисунок 1 – Данные инфракрасной спектроскопии: 1 – электрохимически окисленный графит; 2 – химически окисленный графит марки EG-250-80

Из данных микроскопии (табл. 2) видно, что во время полимеризации капролактама размеры электрохимически окисленного графита увеличиваются в 4–10 раз, а химически окисленного графита марки EG 250-80 - в 14–19 раз. Такое значительное терморасширение должно способствовать формированию квазинепрерывной углеродной фазы в полиамидной матрице, влияющей на её структуру и функциональные свойства.

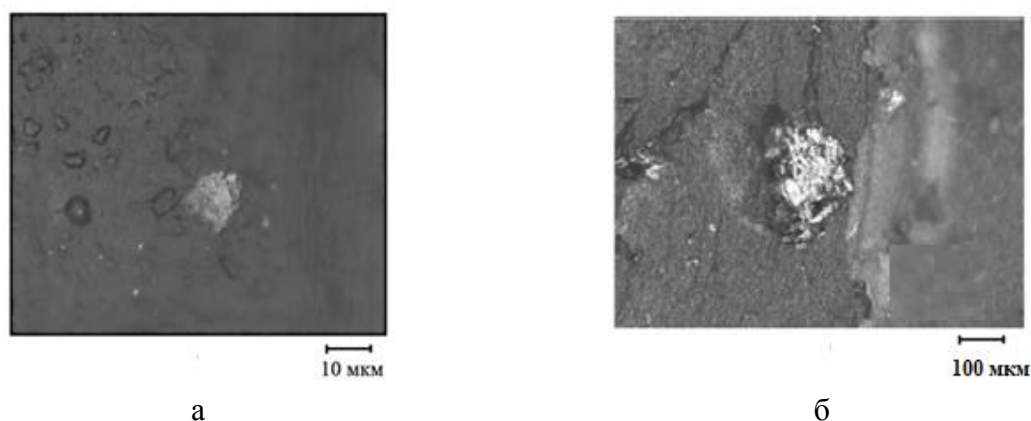


Рисунок 2 – Данные микроскопии (оптической): а) полиамид-6 + 1 % электрохимически окисленного графита; б) полиамид-6+1% химически окисленного графита марки EG 250-80

Для подтверждения высказанного предположения, на следующем этапе идентифицирован химический состав модифицированного полиамида-6. Результаты ИК-спектроскопии (рис. 3) показывают увеличение интенсивности пиков в диапазоне $3300-3400\text{ см}^{-1}$ (ОН-группы), а также изменение картины в диапазоне $900-1600\text{ см}^{-1}$, свидетельствующее о влиянии модификаторов на структуру полимера. В целом, пики в спектрах полиамида-6 после модификации становятся более сглаженными, причем пики амидной связи в области $1600-1680\text{ см}^{-1}$ уменьшаются: меньшим образом - при введении химически окисленного графита марки EG 250-80 (рис.3, кр. 3), большим - при модификации электрохимически окисленным графитом (рис.3, кр. 2)

Таблица 2 – Размерные характеристики исходного и терморасширенного в процессе синтеза полиамидной матрицы графита

| Параметр | Исходный электрохимически окисленный графит | Полиамид-6 + 1 % электрохимически окисленного графита | Исходный химически окисленный графит марки EG 250-80 | Полиамид-6 + 1 % химически окисленного графита марки EG 250-80 |
|-------------|---|---|--|--|
| Ширина мкм | 1,25 | 12 | 8 | 113 |
| Высота, мкм | 4,10 | 16 | 6 | 112 |

Собранные данные показывают, что влияние графита, во-первых, зависит от метода его окисления. Кроме того, в целом, полимеры, содержащие 1% модификаторов, по составу отличаются от немодифицированного полимера, синтезированного в аналогичных условиях, что свидетельствует об активном участии окисленного графита в процессах структурообразования модифицированного полиамида-6 и подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии.

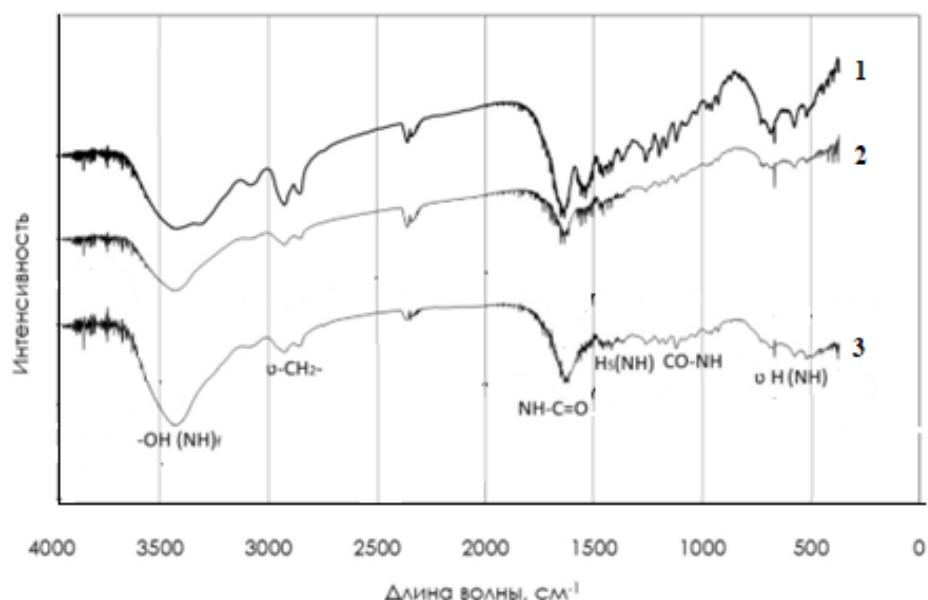


Рисунок 3 – Данные инфракрасной спектроскопии: 1 - полиамид-6 немодифицированный;
2 - полиамид-6, модифицированный 1% электрохимически окисленного графита;
3 - полиамид-6, модифицированный 1% химически окисленного графита марки EG 250-80

Представленные результаты (рис. 4) показывают, что в полимере присутствуют частицы терморасширенного графита с разной степенью терморасширения: электрохимически окисленный графит - меньшей (фото 2а), чем у химически окисленного графита марки EG 250-80 (фото 3а), что соответствует данным оптической микроскопии (рис. 2). Однако различия проявляются в различной морфологии поверхностных структур: у электрохимически окисленного графита присутствуют лепестковые образования, а у химически окисленного графита марки EG 250-80 - слоистые.

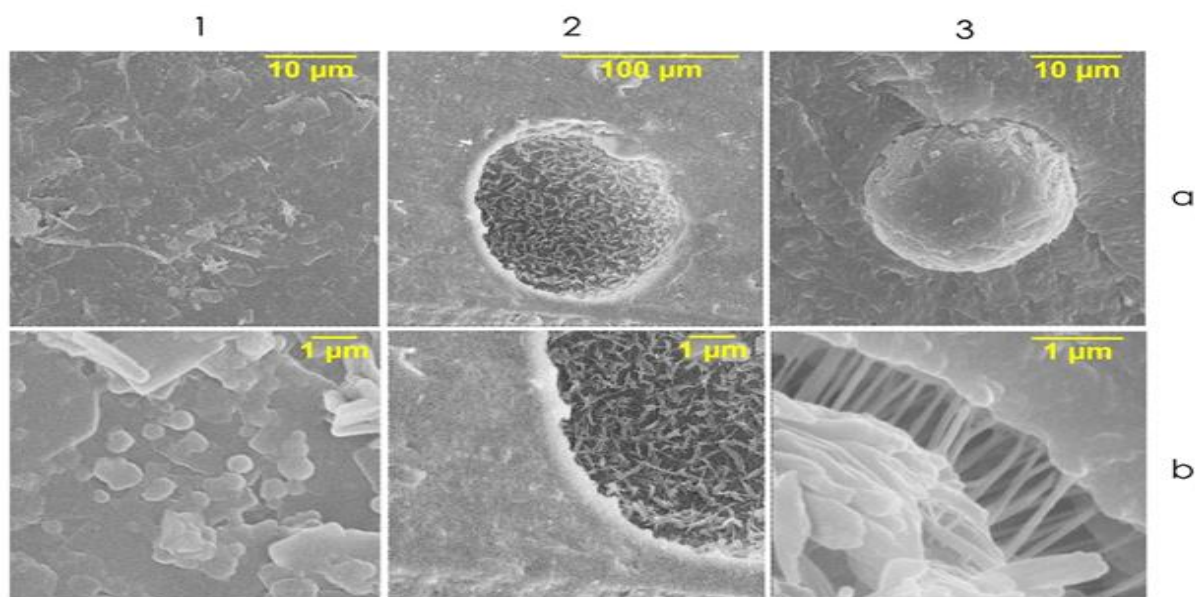


Рисунок 4 – Данные электронной микроскопии: 1 - полиамид-6 немодифицированный;
2 - полиамид-6, модифицированный 1% электрохимически окисленного графита;
3 - полиамид-6, модифицированный 1% химически окисленного графита марки EG 250-80:
а – 10000-25000х, б – 50000х

Анализ контактов между модификатором и матрицей свидетельствует о наличии адгезионного взаимодействия: электрохимически окисленный графит (фото 2 б) образует общий трансграничный слой с полиамидом, у химически окисленного марки EG 250-80 (фото 3б) формируются тяжи, соединяющие частицы с матрицей. Это способствует получению монолитного материала с повышенными функциональными свойствами (табл. 3).

Введение электрохимически или химически окисленного графита вызывает рост электропроводности, теплопроводности и снижение коэффициента трения модифицированного полиамида-6. При этом деформационно-прочностные показатели сохраняются в значительной степени от величин исходного полиамида-6 с тенденцией к возрастанию ударной вязкости и твердости материала.

Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют о целесообразности использования электрохимически и химически окисленного графита для целенаправленного регулирования функциональных свойств полиамида-6. Учитывая результаты исследованного комплекса свойств, перспективно применение графитомодифицированного полиамида-6 в производстве электротехнических изделий, автомобилестроении, медицине, легкой промышленности.

Таблица 3 – Деформационно-прочностные и функциональные свойства модифицированного полиамида-6

| Материал Показатель | Полиамид-6 немодифици- рованный | Полиамид-6+1% электрохимически окисленного графита | Полиамид-6 + 1% химически окисленного графита марки EG250-80 |
|--|---------------------------------------|---|--|
| Разрушающее напряжение, МПа, при растяжении | 44 | 39 | 28 |
| при сжатии | 100 | 68 | 59 |
| при изгибе | 70 | 48 | 54 |
| Ударная вязкость, кДж/м ² | 19/5 | 15 | 24 |
| Твердость по Бринеллю, МПа | 100 | 115 | 109 |
| Удельная объемная электропроводность, См/см, 10 ¹⁰ | 1,1 | 3,92 | 2,61 |
| Коэффициент теплопроводности, Вт/м К | 0,098 | 0,132 | 0,202 |
| Коэффициент трения | 0,29 | 0,17 | 0,18 |

Литература

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / под ред. Берлина А. А. – СПб.: Профессия, 2023. – 712 с.
2. Патент 2661235 Российская Федерация, МПК С 08 L 77/02, С 08 К 3/04, С 08 G 69/16, С 08 J 5/16, С 08 F 2/44. Способ получения композиционного материала на основе полиамида / Леонов Д.В., Устинова Т.П., Левкина Н.Л., Финаенов А.И.; заявитель и патентообладатель

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А." (СГТУ имени Гагарина Ю.А.). - № 2017121713; заявл. 20.06.2017; опубл. 13.07.2018, Бюл. 20. - 8 с.

3. Терморасширенный графит: синтез, свойства и перспективы применения (обзор) / А.В. Яковлев, С.Л. Забудьков, А.И. Финаенов, Е.В. Яковлева // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т.79. – № 11. – С. 1761-1771.

4. Графит окисленный. - ТУ 84-7509103.353-92, дата введ. 01.08.1992, дата регистрации 17.08.2000. - www.docum.ru.

5. Леонов, Д.В. Выбор состава и комплексная оценка свойств полиамида-6, модифицированного окисленным графитом /Леонов Д.В., Левкина Н.Л., Устинова Т.П. // Журнал прикладной химии. - 2015. - Т. 88, № 6. - С. 957-962.

6. Леонов, Д.В. Комплексная оценка свойств полиамида-6, модифицированного промышленными марками окисленного графита /Леонов Д.В., Устинова Т.П., Левкина Н.Л. // Пластические массы. - 2017. - № 5-6.- С. 38-40.

УДК 004.021 + 519.65 + 677.494

СИСТЕМНОЕ ПРОЕКТИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

¹Лысенко В.А., ²Крисковец М.В., ¹Яковлев С.А.

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», г. Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургское государственное бюджетное профессиональное образовательное учреждение «Охтинский колледж», г. Санкт-Петербург, Россия

Аннотация. Рассмотрен системный подход к созданию углеродных волокон со сверхнизким удельным электрическим сопротивлением $0,193 \cdot 10^{-3}$ мОм·см, на основе поливинилового спирта. Определены направления дальнейших исследований и возможности масштабирования разработанных технологий

Ключевые слова: системное проектирование, углеродные волокна, поливиниловый спирт, сверхнизкое электросопротивление

SYSTEM DESIGN OF CARBON FIBERS BASED ON POLYVINYL ALCOHOL

¹Lysenko V.A., ²Kriskovets M.V., ¹Yakovlev S.A.

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design», St. Petersburg, Russia

²Saint-Petersburg State Professional Institution «Okhta College», Saint-Petersburg, Russia

Abstract. System design of carbon fibers with ultra-low specific electrical resistance of $0.193 \cdot 10^{-3}$ mOm·cm, based on polyvinyl alcohol, is considered. The directions of further research and the possibilities of scaling the developed technologies are determined.

Keywords: system design, carbon fibers, polyvinyl alcohol, ultra-low electrical resistance

Системное проектирование и информационное моделирование является эффективными инструментами создания перспективных материалов.

Ранее было продемонстрировано успешное использование данных инструментов для проектирования газодиффузионных подложек (слоёв) водородных топливных элементов с полимерными протонообменными мембранами; разработки конструкций композиционных материалов, которые могут использоваться в качестве газодиффузионных слоев; разработки технологий изготовления таких композиционных материалов; создания и исследования перспективных углеродных материалов – волокон с высокой электропроводностью.

В настоящей работе описан системный подход к созданию углеродных волокон (УВ) на основе поливинилового спирта (ПВС). по алгоритму, разработанному ранее [1].

Потребность в создании таких волокон обусловлена необходимостью практического использования углеродных волокон с высокой электропроводностью. На сегодняшний день для изготовления газодиффузионных слоев топливных элементов с полимерными протонообменными мембранами, электродов литий-ионных аккумуляторов и других электрохимических источников тока используется либо углеродные волокна на основе полиакрилонитрила, либо углеродные волокна на основе полипаренифилен-1,3,4-оксадиазола.

Вместе с тем ранее было показано, что перспективным материалом является углеродные волокна на основе поливинилового спирта [2 – 4].

Было установлено, что УВ ПВС обладают сверхнизким удельным электрическим сопротивлением, не более $0,193 \cdot 10^{-3}$ мОм·см, меньшим, чем у золота.

Цели системного проективного на основе информационного моделирования:

1. Дальнейшее исследование свойств УВ ПВС, полученных в различных режимах дегидратации и карбонизации
2. Разработка математических моделей для анализа результатов исследований [5].
3. Масштабирование способов изготовления УВ ПВС со сверхнизким удельным электрическим сопротивлением.

Для реализации указанных целей, были сформированы задачи, решение которых необходимо для получения таких волокон. Одной из центральных задач является апробирование различных режимов дегидратации ПВС волокон и их дальнейшей карбонизации. Показано, что в качестве дегидратирующих агентов можно использовать серную кислоту, водные растворы солей серной кислоты, хлористый водород, пары йода, брома и др.

Рассмотрены результаты экспериментов по влиянию режимов подготовки к дегидратации и режимов дегидратации на свойства карбонизованных волокон.

Для анализа зависимостей удельного объемного сопротивления УВ (ρ_v) от температуры карбонизации (Т) разработаны соответствующие математические модели. Показано, что на

кривых $\rho_v(T)$ существует 6 перколяционных переходов. Существенное уменьшение ρ_v наблюдается при 619, 678 и 743 °С. При 743 °С происходит перколяционное падение удельного объемного электросопротивления более чем в 900 раз.

Исследована возможность масштабирования проектируемых технологий. Особое внимание уделено анализу перспектив использования ПВС волокон различных производителей.

В настоящее время за рубежом выпускается большое количество различных марок ПВС волокон. Однако свойства этих волокон, с точки зрения дальнейшего их использования для изготовления УВ со сверхнизким сопротивлением, нуждаются в изучении.

В этой связи проанализировано влияние технологий изготовления ПВС волокон на свойства волокон при дегидратации и карбонизацию. Проведено сравнение заявленных различными производителями характеристик с требуемыми.

Изучены волокна таких фирм как Kuraray Co. Ltd. (Япония), SEKISUI Chemical Co., Ltd. (Япония), Hunan Xiangwei Co. Ltd. (Китай), Sinopec Sichuan Vinylon Works (Китай) и др. [6].

В результате проделанной работы, созданы информационные модели, позволяющие определить оптимальные направления исследований свойств ПВС углеродных волокон, оптимальные режимы изготовления углеродных волокон, а также наиболее перспективные марки ПВС волокон, потенциально пригодных для проверки и дальнейшего масштабирования изготовления ПВС углеродных волокон со сверхнизким электросопротивлением.

Литература

1. Лысенко, В.А. Создание углеродных электропроводящих волокон на основе полиоксадиазола. Системная инженерия, информационное моделирование, технологии и свойства / В. А. Лысенко, М. В. Крисковец. – LAP LAMBERT Academic Publishing, 2020. – 351 р.
2. Лысенко, В.А. Запись, хранение и передача информации на углеродных волокнах со структурой полисопряженных связей / В.А. Лысенко, М.В. Крисковец, С.В. Буринский // XVI Санкт-Петербургская международная конференция “Региональная информатика (РИ-2018)”: Материалы конференции. – Санкт-Петербург: СПОИСУ, 2018. – С. 343 – 345.
3. Лысенко, В.А. Электрическое сопротивление карбонизованных волокон на основе поливинилового спирта / В. А. Лысенко, М.В. Крисковец, С. В. Буринский // Химические волокна. – 2019. – № 5. – С. 26–31.
4. Lysenko, V.A. Carbon polyvinyl alcohol fibers with ultra-low electrical resistivity / V.A. Lysenko, M.V. Kriskovets // Joint innovation-Joint development: сборник статей I Foreign International Scientific Conference (Gingdao (China), Июнь 2023). – СПб.: ГНИИ «Нацразвитие», 2023. – С. 104 – 105.
5. Lysenko, V.A. Ultra-low electrical resistance carbon polyvinyl alcohol fibers: mathematical modeling and percolation // Joint innovation-Joint development: сборник статей VII Foreign International Scientific Conference (Harbin (China), Февраль 2025). – СПб.: ГНИИ «Нацразвитие», 2025. – С. 121 – 122.

6. Яковлев, С.А. Современное состояние производства и перспективы применения волокон из поливинилового спирта / С.А. Яковлев // Инновации молодежной науки. Сборник тезисов докладов Всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием. Часть 2 – СПб.: СПбГУПТД, 2023. – С. 68-69.

УДК 666.651:621.763

ВЛИЯНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФЛОТАЦИИ СТЕКЛЯННЫХ ПОЛЫХ МИКРОСФЕР ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ СФЕРОПЛАСТИКОВ АЭРОКОСМИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Магрицкий А.С., Шогенов В.А., Авцынова И.В., Глазков А.А.

Акционерное общество «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А.Г. Ромашина», г. Обнинск, Россия

Аннотация. Сферопластики нашли своё особое место в авиастроении благодаря их малой плотности и высокой прочности. Объектом исследования являются стеклянные полые микросферы, используемые в качестве наполнителя в сферопластиках. Предмет исследования – метод флотации, который можно применять для разделения стеклянных полых микросфер на легкую и тяжелую фракции, и изучение их влияния на формирование физико-механических и реологических свойств различных марок сферопластиков.

Ключевые слова: сферопластик, стеклянные полые микросферы, полимерный композиционный материал, наполнитель, флотация, фракция

THE EFFECT OF USING GLASS HOLLOW MICROSPHERES FOR FLOTATION IN THE PRODUCTION OF AEROSPACE SPHEROPLASTICS ON THEIR PHYSICAL, MECHANICAL, AND RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS

Magritsky A.S., Shogenov V.A., Avtsynova I.V., Glazkov A.A.

Joint-Stock Company «Obninsk Scientific and Production Enterprise «Technology» named after A.G. Romashin», Obninsk, Russia

Abstract. Spheroplastics have found their special place in the aircraft industry due to their low density and high strength. The object of research is glass hollow microspheres used as a filler in spheroplastics. The subject of research is the flotation method, which can be used to separate glass hollow microspheres into light and heavy fractions, and to study their influence on the formation of the physical, mechanical, and rheological properties of various types of spheroplastics.

Keywords: spheroplastic, glass hollow microspheres, polymer composite material, filler, flotation, fraction

В последнее время массовой эффективности агрегатов авиационной и космической техники уделяется все большее внимание. К материалам и конструктивно-технологическим решениям предъявляются жесткие требования с целью создания легких и прочных конструкций летательных аппаратов. Одним из ключевых направлений в этой области является применение многослойных конструкций из ПКМ, отличающихся повышенными удельными характеристиками по жесткости и прочности [1]. Помимо преимущественно

углепластиковых обшивок и сотового заполнителя из алюминиевой фольги в многослойных конструкциях используются полимерные композиции, заполняющие сотовую структуру в локальных зонах для передачи сосредоточенных нагрузок на изделия. В зависимости от конструктивных особенностей изделий массовая доля полимерного заполнителя (сферопластика), состоящего из полимерной матрицы и стеклянных полых микросфер, выступающих в роли основного наполнителя, может составлять до 30% общей массы конструкции. Применение полимерных заполнителей обусловлено их низкой плотностью, сохранением высоких механических и специальных характеристик в различных условиях эксплуатации, вариабельностью состава и строения, что позволило расширить диапазон их технических свойств [2].

Как было отмечено ранее, в качестве основного наполнителя при изготовлении сферопластиков применяется стеклянная полая микросфера. Содержание микросферы в готовом полимерном заполнителе может достигать до 60 %, поэтому она играет важную роль в формировании физико-механических и реологических свойств сферопластика в целом [3].

Ввиду непостоянства свойств, получаемых сферопластиков, а также наличия большого средне-квадратичного отклонения при статистической обработке результатов испытаний на определение физико-механических характеристик было предложено проанализировать используемые при изготовлении стеклянные полые микросферы.

Флотация – это способ разделения твердых, сыпучих смесей, состоящих из материалов с высокой и низкой плотностью на фракции (тяжелую и легкую) при помощи жидкости. Разделение на фракции при помощи флотации возможно в том случае, когда плотность материала в составе смеси ниже плотности жидкости, при этом, данный материал всплывает, а те материалы, у которых плотность выше плотности жидкости, оседают на дно (выпадают в осадок).

В качестве растворителей были опробованы различные варианты, а также были посчитаны массовые доли тяжелой фракции и истинная плотность стеклянных полых микросфер марки МС-А9 группа Б2 (ТУ 6-48-108-94) до флотации и после неё. Данные представлены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что наибольшее количество тяжелой фракции удалось собрать при помощи метилэтилкетона, а наименьшее - нефрасом С₂-80-120.

Изготовление сферопластиков, марок ПЗ-1 (ТУ 1-596-460-2006) и ЗК-1 (ОСТ 92-5156-90) велось с учетом изменившейся после флотации истинной плотности стеклянных полых микросфер, марки МС-А9 группа Б2. Таким образом, методом пропорции были изменены концентрации исходных веществ/материалов, чтобы плотность полученных сферопластиков с флотацией и без нее отличалась на не более чем 5 %.

Таблица 1 – Массовые доли фракций и истинные плотности микросфер

| Растворитель | Плотность, кг/м ³ | Массовая доля тяжелой фракции, % | Истинная плотность, кг/м ³ (До) | Истинная плотность, кг/м ³ (После) |
|-------------------------------|------------------------------|----------------------------------|--|---|
| Ацетон | 789,9 | 17,3 | 0,34 | 0,28 |
| Этанол | 789,5 | 17 | | 0,28 |
| Изопропанол | 785,1 | 19 | | 0,27 |
| Метилэтилкетон | 805 | 23 | | 0,26 |
| Нефрас С ₂ -80/120 | 700 | 5 | | 0,33 |

Определение характеристической температуры проводилось методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Результаты испытаний сферопластиков приготовленных как с флотированной микросферой, так и с исходной представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Температура начала отверждения

| | ПЗ-1 | ЗК-1 |
|---|-------|------|
| Температура начала отверждения, °С (Без флотации) | 138,5 | 57,8 |
| Температура начала отверждения, °С (С флотацией) | 134,1 | 52,9 |

Из таблицы 2 видно, что при использовании флотированной микросферы при изготовлении сферопластиков температура начала отверждения сдвигается в область более низких температур на не более чем 5 °С. Такое значение позволит сохранить уже имеющийся режим отверждения.

Плотность сферопластика, изготовленного как с исходной микросферой, так и флотированной, определялась на отвержденных образцах размером 10x10x15 мм методом обмера и взвешивания.

Испытанию на определение предела прочности при сжатии подвергались образцы 10x10x15 мм при скорости нагружения 1 мм/мин.

Приведенная плотность – это вычисленное значение, которое равняется отношению предела прочности при сжатии к плотности сферопластика.

Сводные данные по сферопластикам, приготовленным с использованием флотированной и исходной микросферой представлены в таблицах 3 - 4.

Таблица 3 – Результаты испытаний сферопластика ПЗ-1

| | ПЗ-1 исх | ПЗ-1 флот | Δ, % | Требования ТУ |
|---|----------|-----------|------|---------------|
| Плотность, кг/м ³ | 557 | 550 | -1,3 | Не более 560 |
| Предел прочности при сжатии, МПа | 46,9 | 47,8 | +1,9 | Не менее 30 |
| Приведенная плотность, МПа*м ³ /кг | 0,084 | 0,087 | +3,2 | - |

В таблице 5 представлены результаты испытаний, а также среднеквадратичные отклонения при определении предела прочности при сжатии сферопластиков на 5 образцах, изготовленных с использованием исходной и флотированной микросферы.

Таблица 4 – Результаты испытаний сферопластика ЗК-1

| | ЗК-1 исх | ЗК-1 флот | Δ , % | Требования ОСТ |
|---|----------|-----------|--------------|----------------|
| Плотность, кг/м ³ | 580 | 572 | -1,4 | Не более 600 |
| Предел прочности при сжатии, МПа | 42,5 | 44 | +3,5 | Не менее 35 |
| Приведенная плотность, МПа*м ³ /кг | 0,073 | 0,077 | +5,0 | - |

Из таблицы 5 видно, что среднеквадратичное отклонение снижается более чем в 6 раз по сравнению со сферопластиками, изготовленными по обычной технологии.

Таблица 5 – Определение предела прочности при сжатии сферопластиков в МПа

| | Исходная микросфера | | Флотированная микросфера | |
|-------------------------------|---------------------|------|--------------------------|------|
| | ЗК-1 | ПЗ-1 | ЗК-1 | ПЗ-1 |
| 1 | 35,6 | 53,7 | 45,3 | 47,3 |
| 2 | 54,2 | 56,4 | 42,3 | 46,9 |
| 3 | 40,9 | 41,2 | 44,7 | 47,5 |
| 4 | 36,2 | 44,9 | 43,1 | 49,1 |
| 5 | 45,6 | 38,3 | 44,6 | 48,2 |
| Требования НД/ТД/КД, не менее | 35 | 30 | 35 | 30 |
| Ср. знач. | 42,5 | 46,9 | 44 | 47,8 |
| S, % | 6,9 | 7,0 | 1,1 | 0,8 |

Выводы

1) Показана эффективность применения операции флотация для разделения микросфер на фракции, а также показано преимущество применения флотированных микросфер для изготовления сферопластиков различных марок.

2) Разница температуры начала отверждения между сферопластиками, изготовленными с использованием легкой фракции микросферы и исходной микросферы, не превышала 5 °С, что позволило сохранить режим отверждения без изменений при изготовлении образцов для испытаний.

3) Использование флотированных порошков стеклянных полых микросфер при изготовлении сферопластиков положительно сказалось на величине предела прочности при сжатии при изменении плотности на менее чем 2%.

Литература

- Панин, В.Ф. Конструкции с заполнителем: Справочник / В.Ф. Панин, Ю.А. Гладков – М.: Машиностроение, 1991. – 272с.
- Каблов, Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36-39.

3. Соколов, И.И. Сферопластики авиационного назначения на основе эпоксидных клеев и дисперсных наполнителей / И.И. Соколов, В.Т. Минаков // Клеи. Герметики. Технологии. – 2012. - №5.

УДК 678.0

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ВЫСОКОПРОЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ПОЛИМОЧЕВИНЫ И ПОЛИУРЕТАНА

¹Мазиллов Р.А., ¹Панов Ю.Т., ²Магрицкий А.С., ²Синицын А.Ю.

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых», г. Владимир, Россия

²Акционерное общество «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А.Г. Ромашина», г. Обнинск, Россия

Аннотация. При разработке новых полимерных композиционных материалов на основе углеволокна, основными параметрами являются высокая прочность, низкая плотность и диэлектрические свойства, а также использование их при низких и высоких температурах. Модернизированная полимочевина – это относительно новая группа полимерных материалов, которые нашли широкое применение в различных отраслях, включая аэрокосмическую. Полимочевина представляет собой высокопроизводительный эластомерный полимер, образующийся в результате реакции изоцианатов с аминными смолами.

Ключевые слова: полимочевина, отверждение, композитные материалы, аэрокосмическая техника

RESEARCH IN THE FIELD OF HIGH-STRENGTH COMPOSITE MATERIALS USING POLYUREA AND POLYURETHANE BINDERS

¹Mazilov R.A., ¹Panov Yu.T., ²Magritsky A.S., ²Sinitsyn A.Y.

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Vladimir State University named after Alexander Grigorievich and Nikolai Grigorievich Stoletov», Vladimir, Russia

²Joint-Stock Company «Obninsk Scientific and Production Enterprise «Technology» named after A.G. Romashin», Obninsk, Russia

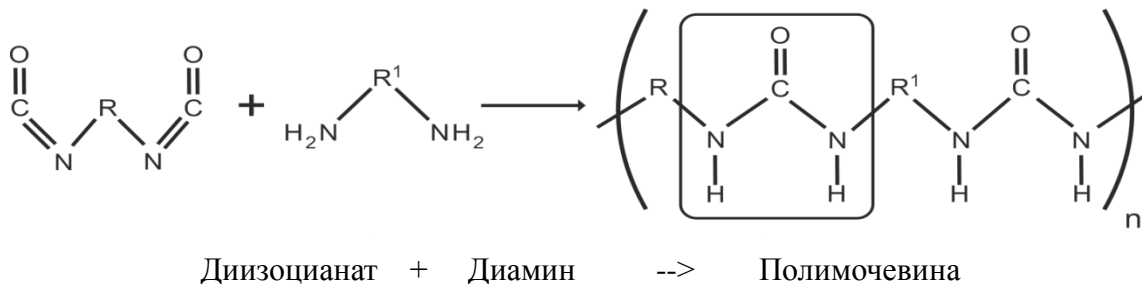
Abstract. When developing new carbon fiber-based polymer composite, the key parameters are high strength, low density, and dielectric properties. This material is also suitable for use at both low and high temperatures. Advanced polyurea is a relatively new group of polymeric materials that have found wide application in various industries, including aerospace. Due to its unique properties, such as high mechanical strength, chemical resistance, and excellent adhesion, polyurea is becoming increasingly suitable for use in aerospace manufacturing.

Keywords: polyurea, curing, composite materials, aerospace engineering

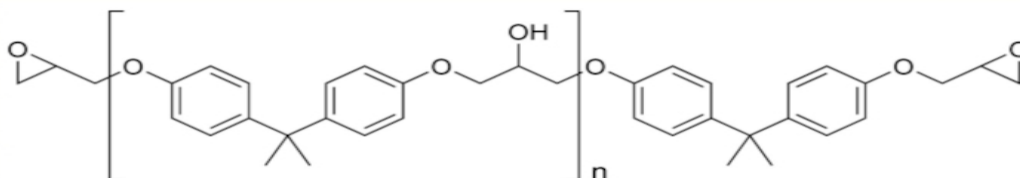
Особый интерес представляет применение полимочевины в качестве связующего компонента при производстве композитных материалов на основе углеродного и стеклянного волокна [1]. Полимочевина — это полиуретановый материал, который часто используется

для улучшения свойств эпоксидных смол. Полимочевина доказала свою конкурентоспособность в аэрокосмической отрасли, как многофункциональный материал, сочетающий скорость нанесения, долговечность и высокие эксплуатационные характеристики.

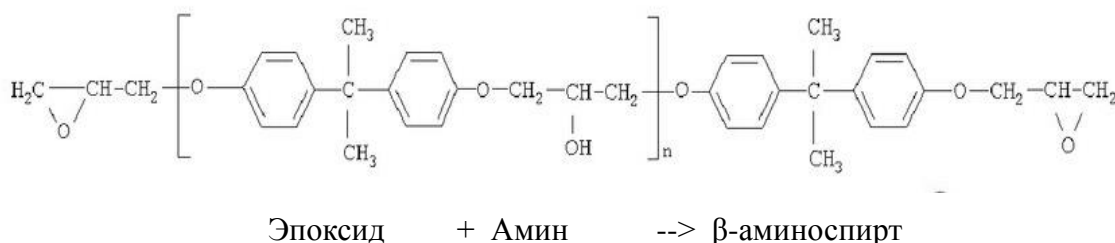
Процесс полимеризации полимочевины может протекать следующим образом:



Основным компонентом эпоксидной смолы является эпоксидный мономер. Он представляет собой органическое соединение с двумя эпоксидными группами:



Эпоксидная смола содержит эпоксидные группы, которые могут реагировать с Н-Н группами полимочевины. Реакция между эпоксидной группой и аминной группой (из полимочевины) приводит к образованию новой связи:



Таким образом, в результате реакции происходит формирование новых химических связей, что улучшает механические и химические свойства полученного материала.

Создание нового композитного материала на основе полимочевины и эпоксидной смолы значительно расширяет функциональные возможности конечного продукта. Так как образование новых связей между эпоксидными и аминными группами усиливает прочность, устойчивость к воздействию химических агентов и термостойкость [2]. Введение полимочевины в состав эпоксидной смолы позволяет получить изделие с со следующими такими параметрами, как гибкость и эластичность, что важным образом влияет на работоспособность и долговечность конечного продукта. Например, в процессе эксплуатации

конструкций, подвергающихся механическим нагрузкам с улучшенными деформационно-прочностными свойствами [3,4].

На рисунке 1 представлен график процесса сополимеризации до однородной массы компонентов полимочевины: полиольной смолы «А» в кол-ве 2,5 г. и отвердителя «В» в кол-ве 17,5 г.

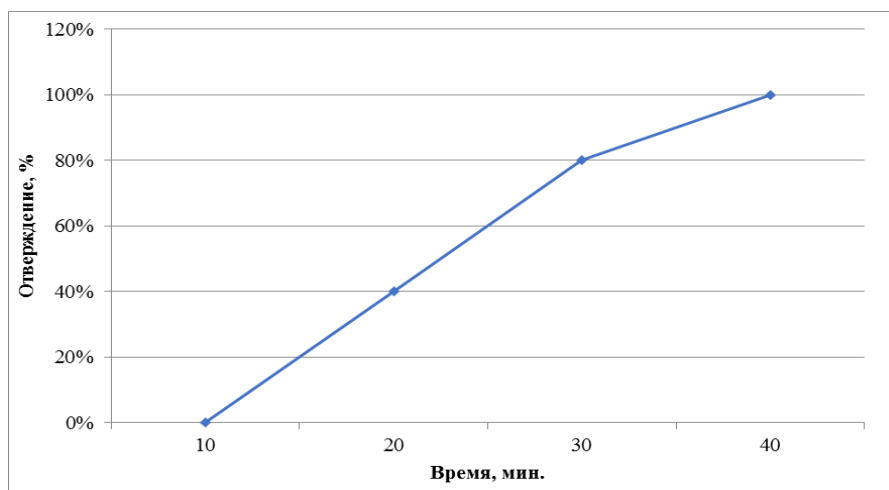


Рисунок 1 – Сополимеризация компонентов А+В полимочевины

Представленные данные свидетельствуют, что сополимеризация компонентов полимочевины до полного отверждение происходит в течении 30 мин.

На рисунке 2 представлен график процесса сополимеризация полимочевины (А+В) 20 гр., и компонентов эпоксидной смолы тип (ЭД) 20гр в соотношении 1:1, без изменения концентрации отвердителя.

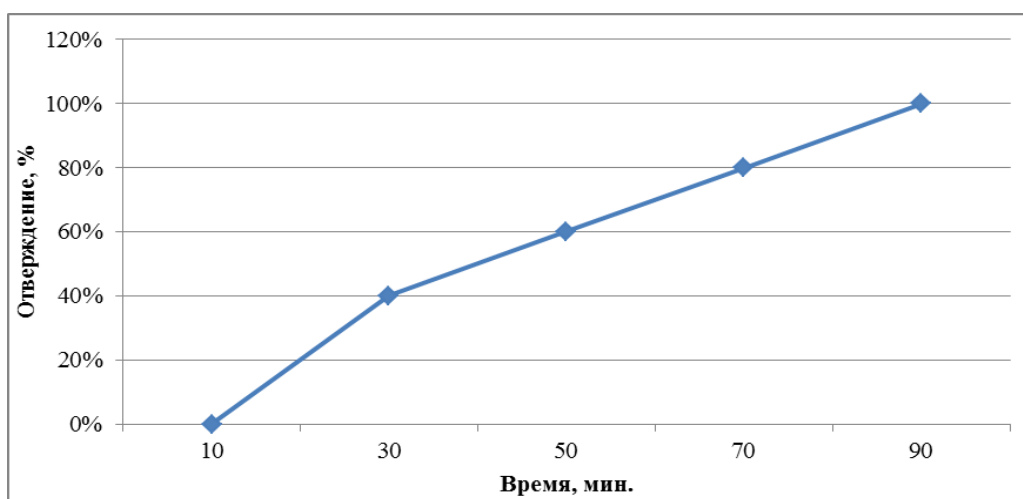


Рисунок 2 – Сополимеризация компонентов полимочевины и эпоксидной смолы

Из графика следует, что полное отверждение компонентов полимочевины и эпоксидной смолы происходит постепенно, и только через 1 час 30 мин материал имеет твердый состав.

Создание инновационных формул клеевых составов, основанных на полимочевине, расширяет возможности использования таких материалов в сфере авиации и космонавтики. Можно отметить, что производство новых композитных материалов у улучшенными характеристиками, широко распространяется в настоящее время. Технологические институты, которые идут на не обоснованные шаги и применяют связующие на основе эпоксидных смол не могут добиться улучшенных физико-механических характеристик при производстве полимерных композитных материалов. Использование полимочевины как нового связующего для углеродных волокон даст потенциал в разработке современных перспективных полимерных композитов.

В заключении можно отметить, что связующие на основе полиамидов и полимочевины, могут и должны применяться в аэрокосмической отрасли, так как прочность, долговечность и улучшенные физико-механические свойства необходимы при производстве полимерный композитных материалов.

Литература

1. Мухаметов, Р. Р. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов: учебное пособие при подготовке бакалавров и магистров, обучающихся по направлениям 22.03.01 и 22.04.01 "Материаловедение и технологии материалов" соответственно, и аспирантов, обучающихся по направлению 22.06.01 "Технологии материалов" / Р. Р. Мухаметов, А. П. Петрова; под общей Е. Н. Каблова; Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт". - Москва : НИЦ "Курчатовский институт" - ВИАМ, 2021. - 527 с.
2. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии: учеб. пособие / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин [и др.]; под ред. А. А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
3. Материаловедение и технология конструкционных материалов: учебник для вузов / В.Б. Арзамасов [и др.] - М.: Академия, 2009. - 447 с.
4. Мухаметов, Р.Р. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ / Р.Р. Мухаметов, К.Р. Ахмадиева, Л.В. Чурсова, Д.И. Коган // Авиационные материалы и технологии. – 2011. – № 2. – С. 38–42.

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ НА АДГЕЗИОННЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОТВЕРЖДЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

¹Сафонов А.В., ²Дутова В.С., ³Готлиб Е.М., ³Рахматуллина А.П.

¹ Общество с ограниченной ответственностью «Полипласт-УралСиб», г. Казань, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ», г. Казань, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, Россия

Аннотация. Физико-химические характеристики эпоксидных олигомеров, в значительной степени, определяют адгезионные свойства отвержденных полимеров на их основе. При этом, более высокую адгезионную прочность имеют полимеры на основе эпоксидных смол с меньшей вязкостью и содержанием омыляемого хлора и большим эпоксидным числом. Лучшие значения этого показателя, как и более высокую жизнеспособность, обеспечивает применение смолы Китайского производства.

Ключевые слова: эпоксидная смола, адгезия, жизнеспособность, эпоксидное число, вязкость, содержание омыляемого хлора

INFLUENCE OF THE PROPERTIES OF EPOXY RESINS ON THE ADHESIVE AND TECHNOLOGICAL CHARACTERISTICS OF HARDENED POLYMERS BASED ON THEM

¹Safonov A.V., ²Dutova V.S., ³Gotlib E.M., ³Rakhmatullina A.P.

¹Limited Liability Company «Poliplast-UralSib», Kazan, Russia

²Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev-KAI», Kazan, Russia

³Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

Abstract. The physical and chemical characteristics of epoxy oligomers largely determine the adhesive properties of the cured polymers based on them. At the same time, polymers based on epoxy resins with lower viscosity and saponifiable chlorine content and a higher epoxy number have higher adhesive strength. The use of Chinese-made resin provides better values of this indicator, as well as higher vitality.

Keywords: epoxy resin, adhesion properties, vitality, epoxy number, viscosity, and saponifiable chlorine content

Физико-химические характеристики эпоксидных олигомеров, в значительной степени, определяют эксплуатационные и технологические свойства отвержденных полимеров на их основе [1].

Поэтому, анализ взаимосвязи этих параметров представляет, как научный, так и практический интерес для регулирования соотношения и свойств исходных компонентов.

Изучались отверждаемые аминоалкилфенолом АФ-2 (ТУ 2494-052-00205423-2004), 7 суток при комнатной температуре, композиции на основе диановых эпоксидных олигомеров, производства ООО Полипласт-УралСиб (ТУ 20.16.40-175-58042865-2024), в сравнении с эпоксидной смолой CYD 128, производства китайской компании Sinopres.

Адгезионная прочность эпоксидных покрытий оценивалась методом отрыва на стальных образцах по ГОСТ 32299- 2013.

Жизнеспособность определялась по ТУ 2494-511-00203521-94.

Физико-химические показатели эпоксидных олигомеров определялись, в соответствии с ТУ 20.16.40-175-58042865-2024

Основные характеристики исследуемых эпоксидно-диановых олигомеров представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические показатели эпоксидных смол

| № пробы | Массовая доля эпоксидных групп, % | Динамическая вязкость при 25°С, Па·с | Масс. доля омыляемого хлора, % |
|----------------|-----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| CYD-128 | 23,2 | 11,9 | 0,0045 |
| 35 | 23,2 | 10,9 | 0,009 |
| 40 | 23,3 | 18,4 | 0,028 |
| 45 | 23,4 | 10,3 | 0,023 |
| Смесь 47,51,52 | 22,8 | 8,5 | 0,013 |
| 54 | 23,6 | 12,8 | 0,009 |
| 57 | 24 | 8,8 | 0,016 |

Анализ полученных данных (рис 1) показал, что лучшие адгезионные показатели обеспечивают эпоксидные олигомеры с меньшим содержанием омыляемого хлора (табл.1, партии 35 и 54), так как неполное завершение реакции дегидрохлорирования при синтезе смол отрицательно влияет на все их свойства [2].

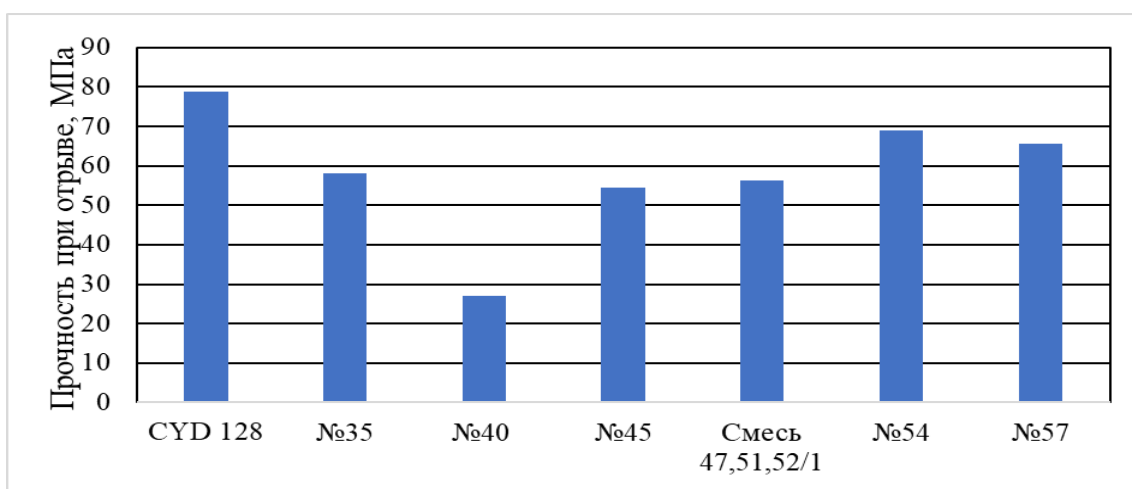


Рисунок 1 – Адгезионная прочность отвержденных эпоксидных полимеров на основе олигомеров с разными физико-химическими свойствами

Высокая вязкость смол (партия 40) может приводить к неравномерности процесса отверждения в объеме реакционной массы [3], что обуславливает возникновение внутренних напряжений и снижает прочностные свойства пространственно-сшитых материалов [4].

Жизнеспособность эпоксидных композиций не существенно зависит (рис.2) от физико-химических характеристик олигомеров производства ООО Полипласт-УралСиб.

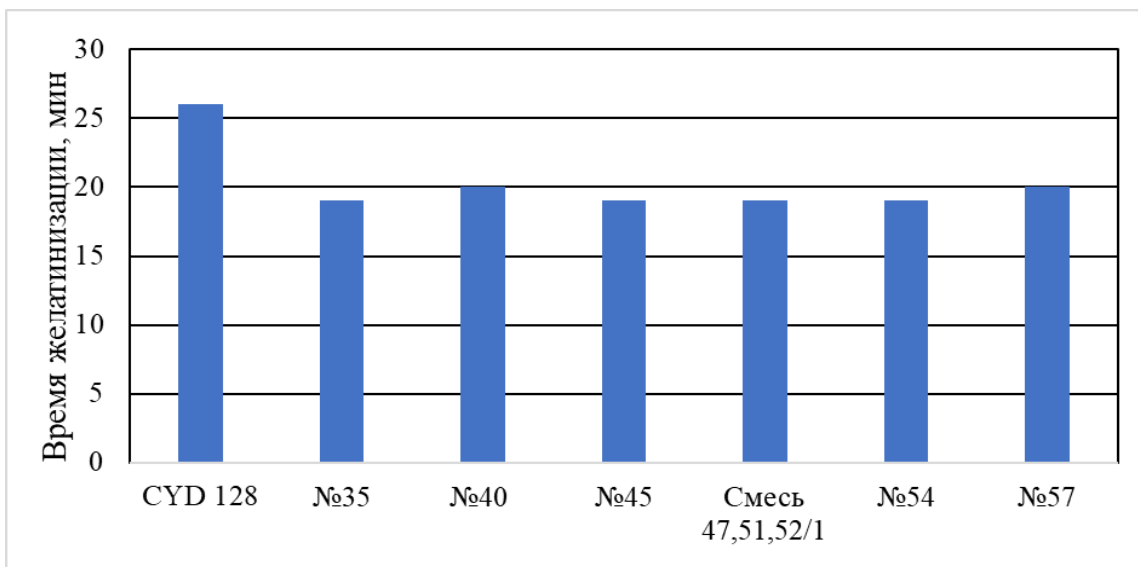


Рисунок 2 – Жизнеспособность эпоксидных композиций, в зависимости от физико-химических свойств исходных смол

Более высокую адгезионную прочность и жизнеспособность (рис.1 и 2) имеют композиции на основе смолы Китайского производства.

Таким образом, уменьшение содержания омыляемого хлора у эпоксидных олигомеров обеспечивает лучшие адгезионные характеристики материалов на их основе. Это показано на примере смолы CYD 128, применение которой способствует и большей жизнеспособности эпоксидных композиций.

Литература

1. Исследование влияния молекулярной массы эпоксидной смолы на адгезионные, физико-механические свойства и эрозионную стойкость покрытий / В. А. Кузнецова и др. // Авиационные мат. и технологии. - 2021. - №1 (62). – С. 71-79.
2. Щеглов, П.А. Содержание хлора в эпоксидных смолах и оценка влияния его на качество продукции на их основе / П.А. Щеглов, А.С. Шестаков, А.И. Вялов // Информационно-технологический вестник. - 2017. - № 3 (13). - С. 137-145.
3. Ogura Ichiro Relation between Chemical Structures and Characteristics on Epoxy Resins DIC Technical Review - 2001. - No.7. P.10-17.
4. Особенности реокинетики процесса отверждения диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок аминным отвердителем / И.Д. Симонов-Емельянов и др. // Вестник МИТХТ. - 2010, т. 5. - № 3. – С. 101-107.

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН
«ПОЛИКОН» ПРИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ ВОЛОКОН
И ФОРСИРОВАННОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ
УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ**

¹Тураев Т.А., ²Тронеv Н.С., ³Кардаш М.М., ²Терин Д.В.

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Саратов, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», г. Саратов, Россия

³Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

Аннотация. Особенности влияния предварительной обработки волокнистой основы и технологических приемов получения мембран рассмотрены в аспекте оптимизации эксплуатационных свойств композиционных гетерогенных ионообменных мембран «Поликон» со встроенными кремниевыми ультрадисперсными добавками.

Ключевые слова: предварительная ионно-плазменной обработка, волокнистая система, полимерный композит, армированная ионообменная мембрана, ультрадисперсные добавки

**THE EFFECT OF PRELIMINARY PLASMA TREATMENT OF FIBERS AND FORCED
POLYCONDENSATION IN THE PRESENCE OF AN ULTRADISPERSED FILLER ON
THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF «POLYKON» ION-EXCHANGE
MEMBRANES**

¹Turaev T.A., ²Tronev N.S., ³Kardash M.M., ²Terin D.V.

¹Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia

²Saratov State University, Saratov, Russia

³Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Engels, Russia

Abstract. The paper discusses the influence of pre-treatment of the fibrous base, the technological features of production, and the performance properties of composite heterogeneous ion-exchange membranes with embedded silicon ultrafine nanodispersions.

Keywords: pre-treatment by ion-plasma, fibrous system, polymer composite, reinforced ion-exchange membrane, ultrafine dispersions

Ионообменные мембраны (ИОМ) типа «Поликон» являются ключевым элементом в электрохимических процессах, таких как электродиализ, топливные элементы и аккумуляторы. Повышение их эффективности (селективности, электропроводности, механической прочности) – важная научно-техническая задача. Традиционные ИОМ часто имеют противоречие между высокой ионной проводимостью и механической

стабильностью, также существует проблема фаулинга – загрязнения (обрастания) мембран и недостаточной селективности.

Целью данной работы стало исследование комплексного влияния предварительной ионно-плазменной обработки волокнистого наполнителя и введения ультрадисперсных добавок на скорость форсирования реакции поликонденсации, а впоследствии и на фазовую структуру, морфологию поверхности и функциональные свойства ионообменных мембран «Поликон» [1]. Основными этапами исследования стали проведение модификации поверхности волокнистого наполнителя методом ионно-плазменной обработки, а также синтез серии лабораторных партий композитных мембран «Поликон» с модифицированным волокном и ультрадисперсными добавками, изучение структурных и морфологических изменений полученных мембран методом сканирующей электронной микроскопии, оценка их эксплуатационных свойств, в частности, статистической обменной емкости (COE) [2].

В качестве объектов исследования в данной работе выступали ионообменные мембраны «Поликон» (катионообменная и анионообменная) и их модифицированные аналоги. Модификацию волокна в виде ткани проводили путем их обработки низкотемпературной высокочастотной аргоновой плазмой при мощности источника 400 Вт. Введение ультрадисперсных частиц проводили их внедрением в полимерную ионообменную матрицу на этапе поликонденсационного синтеза в момент соединения пропитывающего состава и волокнистой основы (в количестве 1,5 мас. %). В качестве волокнистой основы использовали для катионообменной композиции ткань марки «Кайнол», а для анионообменной ткань – «Лавсан».

По данным сканирующей электронной микроскопии показано увеличение шероховатости поверхности волокна и улучшение его адгезии к полимерной матрице (рис. 1).

Синергетический эффект комбинированной модификации заключается в том, что образцы с плазменной обработкой волокна и ультрадисперсной добавкой Si в 1,5% мас. показали прирост свойств (табл. 1, рис. 2).

Таким образом, установлено, что ионно-плазменная обработка волокнистого наполнителя приводит к увеличению его адгезии к полимерной матрице. Показано, что введение ультрадисперсных добавок в количестве 1,5 мас. % способствует росту ионообменных свойств. Выявлен синергетический эффект от совместного применения двух методов модификации, выражающийся в одновременном улучшении характеристик мембран [3].

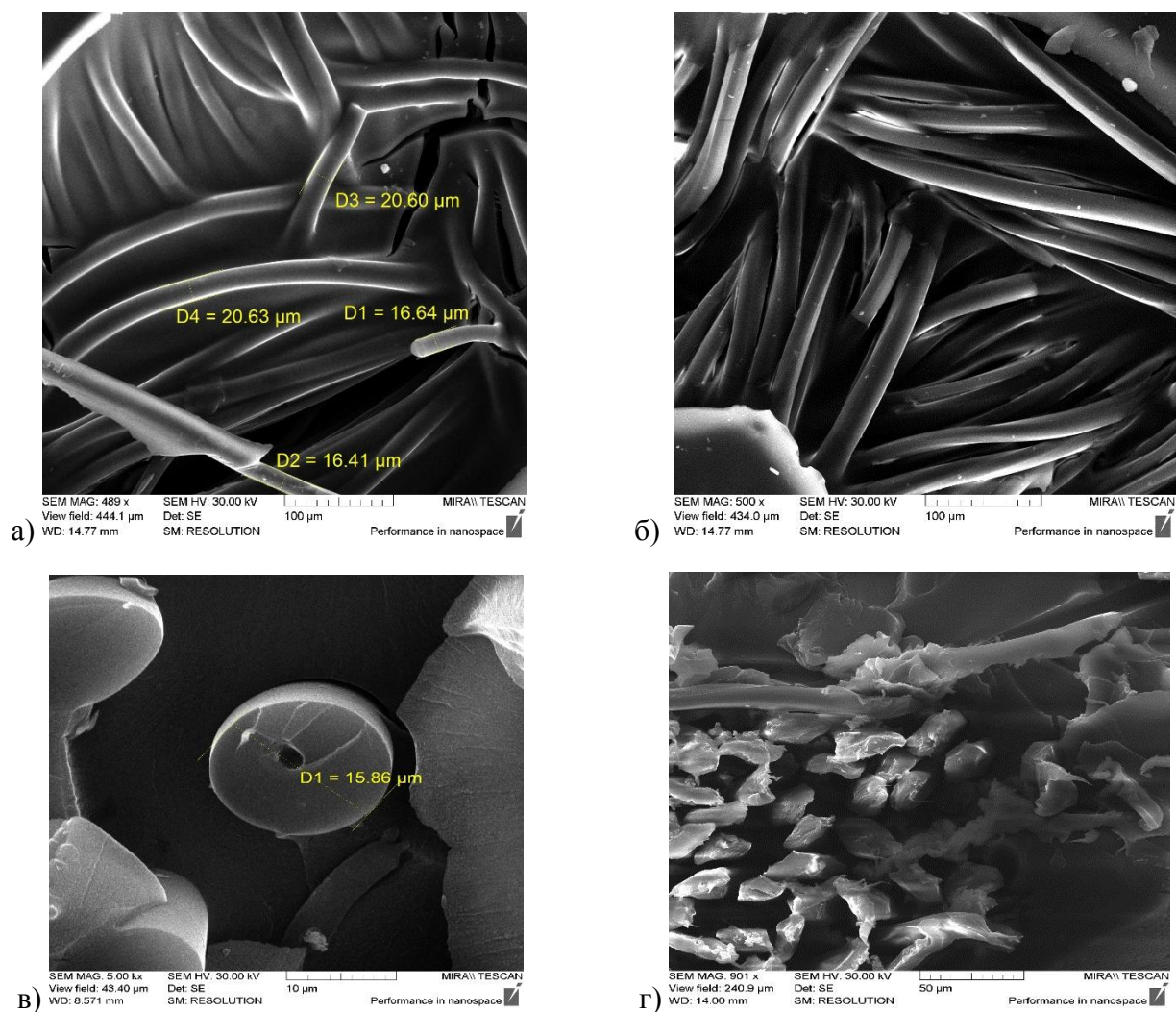


Рисунок 1 – Результаты исследования структуры и морфологии катионообменной композиции (а,в) и анионообменной (б,г)

Таблица 1 – Обобщение уровней влияние волокна, плазмы и ультрадисперсной добавки на величину статической обменной емкости

| № и наименование образцов | мембраны Поликон | волокнистая основа | плазменная обработка | 1.5 мас. % Si | СОЕ, гэкв/моль |
|---------------------------|------------------|----------------------------------|----------------------|---------------|----------------|
| 1) К | катионитовые | новолачная фенол формальдегидная | - | - | 2.32 |
| 2) КП | | | + | - | 3.51 |
| 3) КПSi | | | + | + | 3.52 |
| 1) А | анионитовые | лавсановая | - | - | 1.17 |
| 2) АП | | | + | - | 1.77 |
| 3) АPSi | | | + | + | 2.08 |

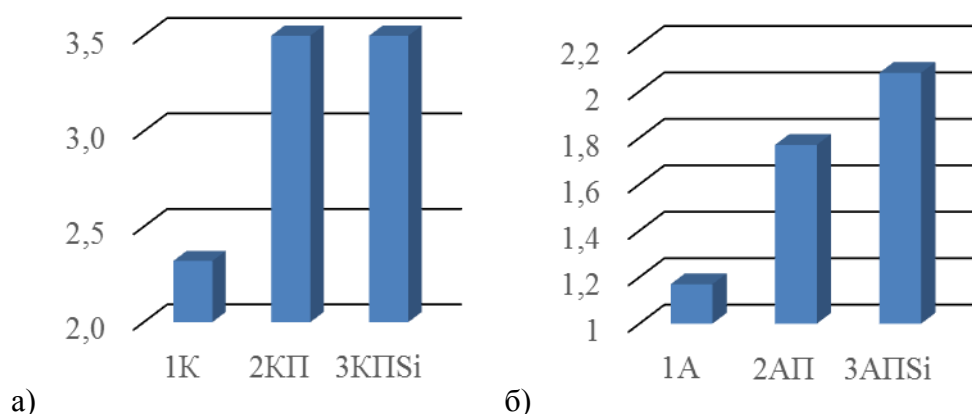


Рисунок 2 – Ионообменные свойства мембран Поликон, катионообменные (а) и анионообменные (б) композиции

Литература

1. Anion-Exchange Membrane “Polikon A” Based on Polyester Fiber Fabric (Functionalized by Low-Temperature High-Frequency Plasma) with Oxidized Metal Nanoparticles. D. / Terin end etc. // Membranes. - 2023. - №13. – P. 742.
2. Features of thermomechanical stability of anionic–cation exchange matrix “Polykon AC” on viscose non-woven materials / Terin [et al.] // Membranes. – 2021, V. 11. - № 10. - P.734.
3. Низкотемпературная ионно-плазменная предподготовка волокнистых систем при создании композиционных гетерогенных мембран / Д.В. Терин [и др.] // Мембраны и мембранные технологии. - 2023, Т. 13 - №4. - С. 291-300.

УДК 678.067

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ПОЛИУРЕТАНА НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Хамзина Д.А., Борисов С.В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», г. Волгоград, Россия

Аннотация. Методом оптической интерферометрии исследована взаимная диффузия и совместимость в тройной системе эпоксидный олигомер ЭД-20 – отвердитель триэтилентетрамин – термопластичный полиуретан. Установлено, что компоненты системы полностью совместимы на ранних стадиях отверждения, что предопределяет формирование гетерогенной структуры. Показано, что введение 1,5–2,5 % мас. термопластичного полиуретана повышает ударную вязкость и прочность при изгибе эпоксидной матрицы и стеклопластика на ее основе. Выявлена высокая стабильность механических характеристик модифицированных композитов после циклического температурно-влажностного старения.

Ключевые слова: эпоксидные смолы, термопластичный полиуретан, модификация, взаимодиффузия, ударная вязкость, прочность при изгибе, композиционные материалы

EFFECT OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE ON THE STRUCTURE FORMATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITES

Khamzina D.A., Borisov S.V.

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

Abstract. Using optical interferometry, we studied the interdiffusion and compatibility of a ternary system consisting of ED-20 epoxy oligomer, triethylenetetramine hardener, and thermoplastic polyurethane. It was found that the system components are fully compatible in the early stages of curing, which predetermines the formation of a heterogeneous structure. The addition of 1.5–2.5% by weight of thermoplastic polyurethane was shown to increase the impact strength and flexural strength of the epoxy matrix and fiberglass based on it. High stability of the mechanical properties of the modified composites was demonstrated after cyclic temperature and humidity aging.

Keywords: epoxy resins, thermoplastic polyurethane, modification, interdiffusion, impact strength, flexural strength, composite materials

Повышение трещиностойкости эпоксидных полимеров является актуальной задачей. Одним из эффективных подходов является модификация термопластами, в частности, термопластичным полиуретаном (ТПУ). Ключевым фактором, определяющим свойства модифицированного материала, является кинетика фазового расслоения в ходе отверждения, которая зависит от исходной совместимости компонентов и их диффузионной подвижности [1,2,3]. Целью работы было установление связи между процессами взаимодиффузии в системе ЭД-20–ТЭТА–ТПУ и физико-механическими свойствами получаемых материалов.

Исследования проводили на системе эпоксидная смола ЭД-20 (высший сорт) и отвердитель триэтиленetetрамин (ТЭТА, 97,2 % масс.) производства ООО «Полико Ритейл». В качестве модификатора использовали полиуретановую стружку, образующуюся после точения заготовок материала T-ECOPUR, представляющего собой продукт взаимодействия простого полиэфира на основе тетрагидрофурана, удлинителя цепи и метафенилендиизоцианата, по технологии Seal Jet. Методом оптической интерферометрии на диффузиометре ODA-2 изучали взаимную диффузию и фазовые равновесия [4]. Ударную вязкость определяли по Шарпи (ISO 179-1:2010). Испытания на статический изгиб композитов, армированных стеклотканью, проводили при +23 °C и -60 °C.

Методом оптической интерферометрии установлена полная совместимость компонентов ЭД-20, ТЭТА и ТПУ на ранних стадиях отверждения при 25 °C. Концентрационный профиль в системе ЭД-20 – (ТЭТА 90% + ТПУ 10%) имел непрерывный S-образный вид, что свидетельствует об отсутствии фазового распада вплоть до 81 минуты (рис. 1).

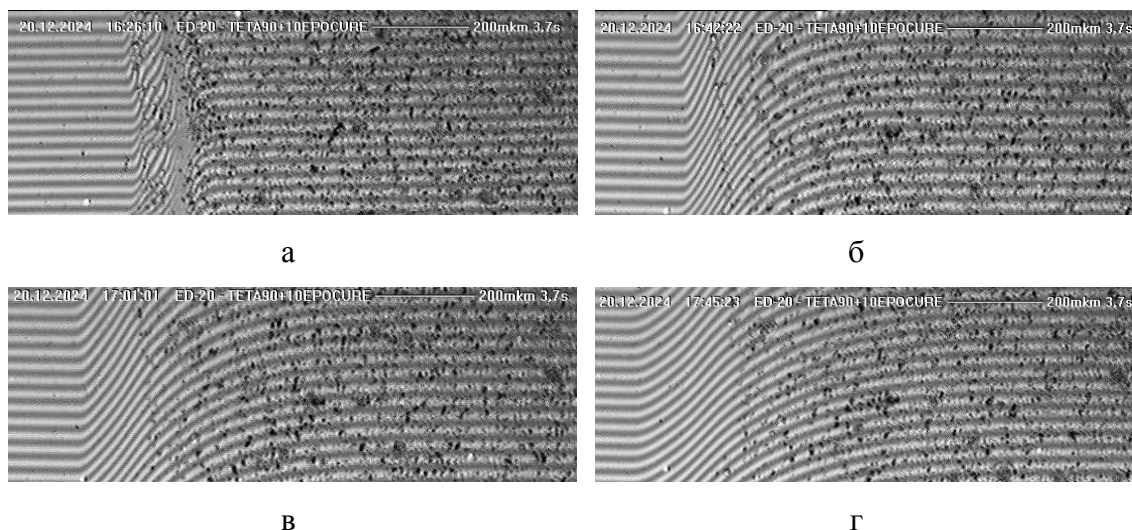


Рисунок 1 – Интерферограммы зон взаимодиффузии системы ЭД-20-ТЭТА90% + ТПУ10% при 25 °С: а) 1 минута; б) 16 минут; в) 36 минут; г) 81 минута

Это указывает на то, что фазовое расслоение происходит при высоких степенях конверсии, что должно приводить к формированию тонкодисперсной морфологии.

Введение ТПУ в количестве 1,5–2,5 % масс. позволило значительно улучшить механические свойства (рис.2,3).

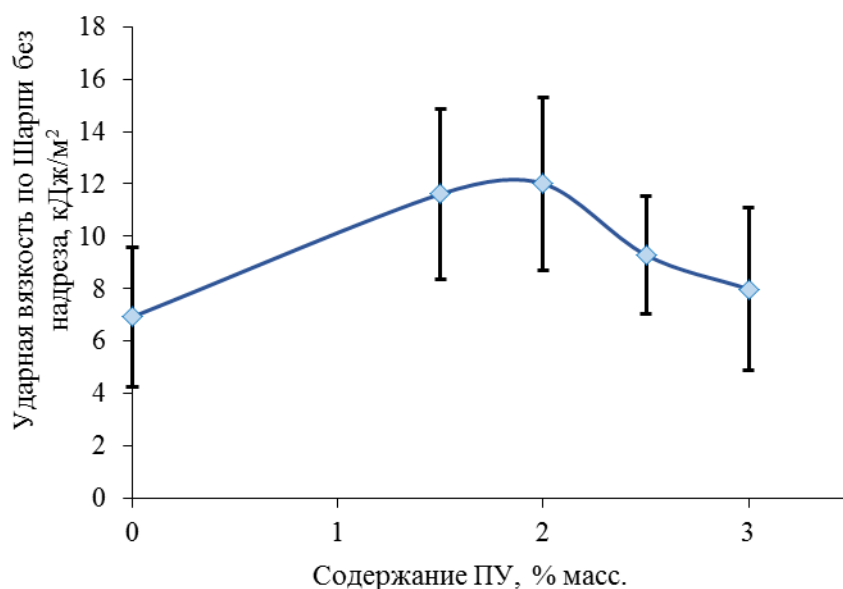


Рисунок 2 – Зависимость ударной вязкости образцов на основе ЭД-20+ТЭТА+ТПУ от содержания термопластичного полиуретана

На рисунке 2 представлена зависимость ударной вязкости образцов на основе ЭД-20+ТЭТА+ТПУ от содержания термопластичного полиуретана.

Ударная вязкость эпоксидной матрицы демонстрировала немонотонную зависимость от содержания ТПУ с выраженным максимумом (до 12 кДж/м²) при 1,5–2 % масс., что более

чем на 70% выше, чем у немодифицированного образца (6,93 кДж/м²). Механизм упрочнения связан с формированием дисперсных частиц ТПУ, которые инициируют пластическую деформацию матрицы и эффективно рассеивают энергию распространяющейся трещины.

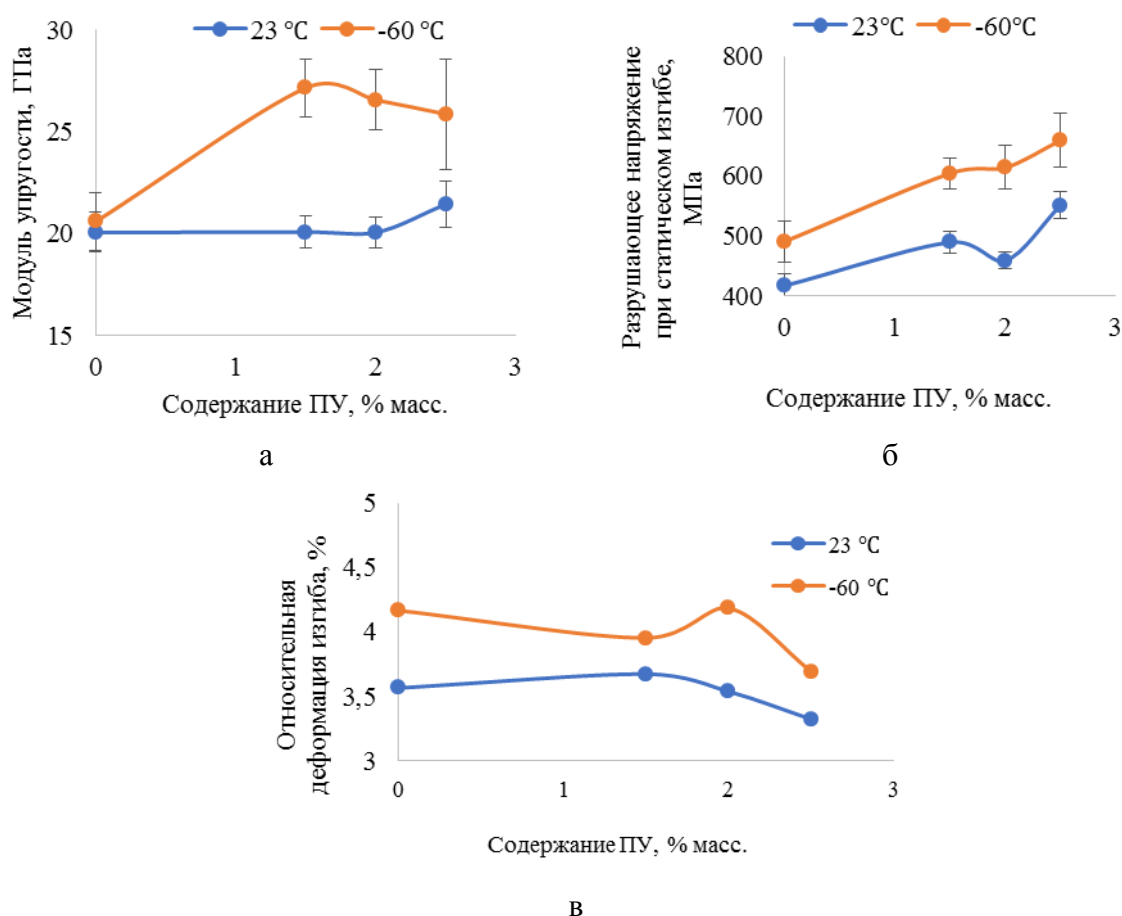


Рисунок 3 – Модуль упругости при изгибе (а), прочность при изгибе (б) и деформация при разрушении (в) композиционных материалов на основе ЭД-20+ТЭТА+ТПУ, армированных стеклотканью

Для композитов, армированных стеклотканью, введение 2,5 % масс. ТПУ привело к увеличению прочности при изгибе при комнатной температуре на 32% (с 417 до 551 МПа) без потери жесткости.

При криогенной температуре (-60 °C) также наблюдался рост прочности (до 660 МПа) и модуля упругости, при этом деформация при разрушении не снижалась, что свидетельствует о подавлении хладноломкости.

Таким образом, введение 1,5–2,5 % масс. ТПУ позволяет значительно повысить ударную вязкость эпоксидной матрицы (более 70%) и прочность при изгибе стеклопластика (до 32%). Модификация ТПУ обеспечивает высокую стабильность механических характеристик композитов и эффективно подавляет хладноломкость.

Литература

1. Simultaneously improving mode I and mode II fracture toughness of the carbon fiber/epoxy composite laminates via interleaved with uniformly aligned PES fiber webs / Cheng, C. // Composites: Part A. Appl. Sci. Manuf. – 2019.
2. Comparative Study on the Impact Wedge-Peel Performance of Epoxy-Based Structural Adhesives Modified with Different Toughening Agents. / G.-S.Chae, H.-W. Park, J.-H.Lee; S. Shin // Polymers – 2020. – 12. – P. 1549.
3. A comparative study on the rheological, thermal, and mechanical performance of epoxy resin modified with thermoplastics./ Hongfeng Li [et al.] // Journal of Adhesion Science and Technology - 2021: - P. 1393-1403.
4. Chalykh, A.E.; Zagaitov, A.L.; Korotchnko, D.P. Optical Diffusiometer; IFKh RAN: Moscow, Russia, 1996.

УДК 533.69.046

ВЛИЯНИЕ ЭЛАСТОМЕРА НА ШЕРОХОВАТОСТЬ СЛОЕВ ДРЕВЕСНО-ВОЛОКНИСТОГО КОМПОЗИТА

Хапёрских С.А., Головина Е.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», г. Барнаул, Россия

Аннотация. Проведено исследование шероховатости поверхности древесно-волокнутого материала на основе образцов шпона дуба раствором низковязкого эластомера с использованием этиленпропилендиенового каучука. Исследована шероховатость поверхности согласно ГОСТ 7016-2013 с использованием оптического профилометра. Качественно проанализированы профилограммы образцов, в результате чего выявлена неоднородная сегментация поверхности шпона со снижением показателя шероховатости до ~5 % модифицированного образца относительно исходного, что указывает на отсутствие влияния пропитки на адгезионные свойства композита при склеивании пакета.

Ключевые слова: шероховатость, древесно-волокнустый материал, композит, шпон, эластомер, этиленпропилендиеновый каучук

EFFECT OF ELASTOMER ON ROUGHNESS OF DVC LAYERS

Khaperskikh S.A., Golovina E.A.

Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

Abstract. A study of the surface roughness of wood-fiber material based on oak veneer samples was conducted using a low-viscosity elastomer solution using ethylene propylene diene rubber. The surface roughness was investigated according to GOST 7016-2013 using an optical profilometer. The profilograms of the samples were qualitatively analyzed, as a result of which a non-uniform segmentation of the veneer surface was revealed with a decrease in the roughness index to ~5% of the modified sample relative to the original, which indicates the absence of an effect of impregnation on the adhesive properties of the veneer sheet when gluing the package.

Keywords: roughness, wood-fiber material, composite, fiberboard, veneer, elastomer, ethylene propylene diene rubber

Разработка технологии производства древесно-волоконистых композиционных материалов зависит от ряда критериев. Шероховатость поверхности древесины – один из критериев. От состояния поверхности древесины будет зависеть и расход клея и качество поверхности [1].

Анализ параметров шероховатости регламентирован ГОСТ 7016-2013 [2], при непосредственном определении числовых значений шаговых и высотных параметров неровностей, а также ворсистости поверхностей.

В рамках данного исследования использованы образцы шпона дуба. Параметры шероховатости исследованы на оптическом профилометре Veeco Wyko NT 9080. Проведен анализ двух типов образцов (до модификации и после). Графическая интерпретация профиля поверхности шпона дуба представлена на рисунках 1-2 (увеличение $\times 20$ крат, метод вертикального сканирования VSI) посредством 2D-изображений и трехмерных графиков.

Показатель среднего арифметического отклонения профиля (Ra) определим согласно формулы [2]:

$$Ra = \frac{1}{n'} \sum_{i=1}^{n'} |y_i|, \quad (1)$$

где y_i – отклонение профиля от средней линии профиля; n – количество измеренных отклонений от средней линии профиля.

Анализ немодифицированных образцов (рис. 1), выявил относительно неоднородную сегментацию в отклонениях профиля их поверхности. Природа материала шпона дуба и его ортотропность строения препятствуют получению качественного анализа показателя шероховатости поверхности.

Анализ рельефа шпона дуба, подразумевает оценку перепадов высот и выявление особенностей его структуры [3]. При условии однородной выборки образцов шпона, анализ полученных изображений указывает на определенные различия в рельефе поверхности. Следовательно, наблюдаются различия и в структуре материала, а также неоднородности его строения с учетом его органического происхождения, способа производства, хранения и эксплуатации. Исследование позволило определить положение фрагментов структуры шпона, присутствие неровностей, перепады высот между уровнем подложки и минимальным уровнем области маркировки.

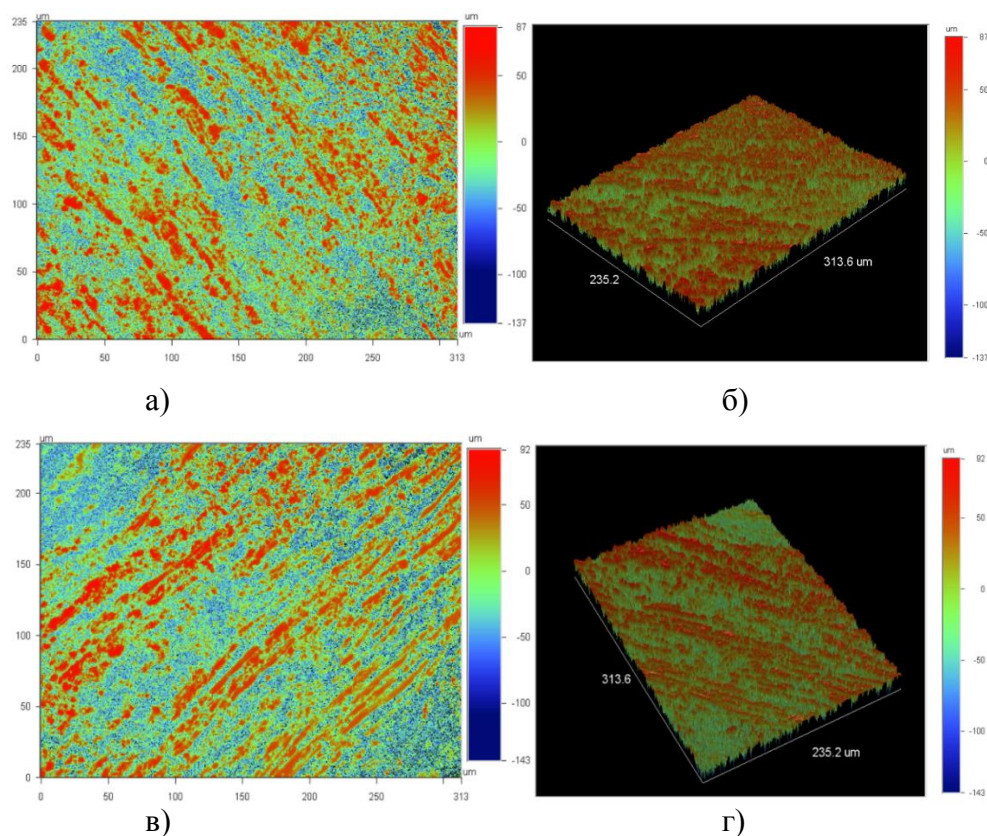


Рисунок 1 – Профилограмма профиля поверхности ($\times 20$): а) 2D-изображение древесины дуба до модификации; б) трехмерный график до модификации; в) 2D-изображение модифицированного образца древесины дуба; г) трехмерный график поверхности модифицированного образца

Поверхность модифицированных образцов шпона дуба указывает на наличие как однородных участков, так и наличие различий в рельефе поверхности. Сводные данные по значениям отклонения профиля R_a , по стандартным и модифицированным образцам представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Среднее арифметическое отклонение профиля (R_a) поверхности шпона дуба до и после модификации

| № замера | Значение R_a у образца, мкм | |
|------------------|-------------------------------|-------------------|
| | стандартного | модифицированного |
| 1 | 27,77 | 30,97 |
| 2 | 25,54 | 26,80 |
| 3 | 28,34 | 24,14 |
| 4 | 33,26 | 32,34 |
| среднее значение | 28,73 | 28,56 |

Анализ показателей шероховатости поверхности R_a образцов шпона дуба, исходя из таблицы 1, представим в виде рисунка 2.

Статистическая обработка полученных значений показателя шероховатости поверхности шпона дуба по R_a , выявила снижение показателя на $\sim 5\%$. Это говорит об

отсутствии влияния используемого раствора эластомера в качестве пропитки шпона, либо может являться погрешностью проведения эксперимента.

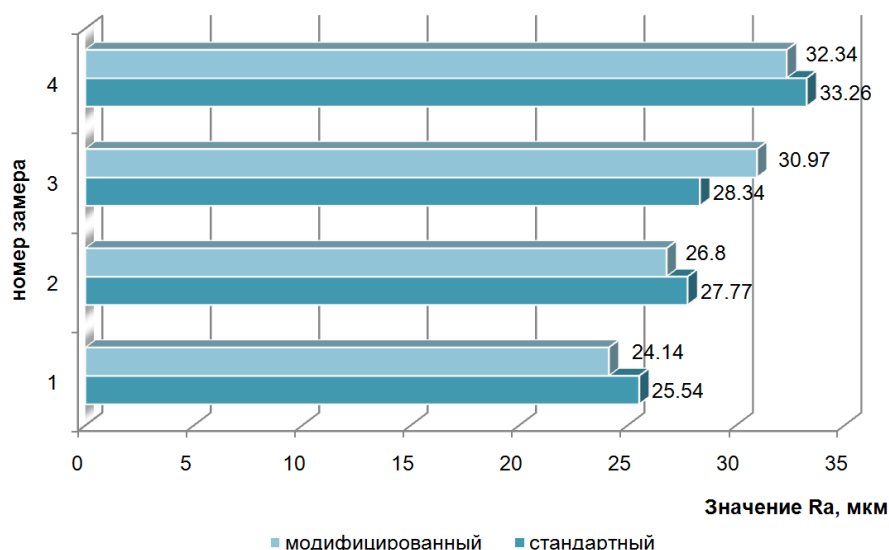


Рисунок 2 – Графическая интерпретация показателей шероховатости среднего арифметического отклонения профиля (Ra) образцов шпона на основе древесины дуба до и после модификации раствором эластомера

Таким образом, обработанный шпон низковязким раствором эластомера позволяет получать наиболее однородные по отклонению профиля (Ra) значения. Значение Ra на образце без пропитки составило – 28,73 мкм, а на модифицированном шпоне – 28,56 мкм, снижение среднего арифметического отклонения профиля Ra произошло на 0,6 %. Иными словами, сохраняя оптимальные параметры шероховатости поверхности шпона на основе древесины дуба, экспериментально подтверждена эффективность пропитки низковязким раствором эластомера на основе этиленпропилендиенового каучука.

Литература

1. Хапёрских, С.А. Исследование шероховатости поверхности древесно-волокнутого композита / С.А. Хапёрских, Е.С. Ананьева, А.В. Собачкин // Ползуновский вестник.- 2025. - №2. - С. 237–243.
2. ГОСТ 7016-2013 Изделия из древесины и древесных материалов. Параметры шероховатости поверхности.- Москва : Стандартинфо, 2014. – 12 с.
3. Effect of surface roughness using different adherend materials on the adhesive bond strength. / S. Budhe, A. Ghumatkar, N. Birajdar, M. D. Banea // Applied Adhesion Science – 2015. – 3:20. - 10 p.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА МАРКИ С70 И ОТХОДОВ ВСПЕНЕННОГО ПОЛИСТИРОЛА

Христофорова И.А., Смирнов Е.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых», г. Владимир, Россия

Аннотация. Статья посвящена изучению улучшению технологических параметров и технических характеристик композитов на основе поливинилхлорида и полистирола вспененного. Разработан состав композиции и определены технологические параметры её переработки.

Ключевые слова: поливинилхлорид марки С70, полистирол вспененный, пластификатор диоктилфталат, кварцевый песок, композит

FEATURES OF PRODUCING COMPOSITES BASED ON PVC C70 AND PSV WASTE

Khristoforova, I.A., Smirnov, E.A.

Vladimir State University, Vladimir, Russia

Abstract. This article examines the improvement of the process parameters and technical characteristics of composites based on polyvinyl chloride and expanded polystyrene. The composition of the composition has been developed and the technological parameters for its processing have been determined.

Keywords: polyvinyl chloride grade C70, foamed polystyrene, plasticizer dioctyl phthalate, quartz sand, composite

На сегодняшний день разработка новых композитов является очень важным и необходимым аспектом процессов производства и научно-технического прогресса [1].

Получение композитов из поливинилхлорида (ПВХ) и вспененного полистирола (ПСВ) обладает характеристиками, необходимыми для создания полимеров с приемлемыми эксплуатационными характеристиками, которые будут, к тому же, и биodeградируемыми, а также уточнения закономерностей состава, строения и основных свойств композиций [2, 3].

Целью настоящего исследования является разработка композита на основе ПВХ марки С70 и отходов ПСВ.

Основной областью применения новых композитов будет изготовление плиток. При получении плиток нового композита используются материалы от разных производителей.

Характеристики марки ПВХ-С70, которая будет использоваться в работе, представлены в таблице 1 [4].

Таблица 1 – Характеристики ПВХ-С70

| Свойства | Значение |
|---|---------------------------------|
| Внешний вид | Однородный порошок белого цвета |
| Значение К | 70-72 |
| Насыпная плотность, г/см ³ | 0,43-0,53 |
| Сыпучесть С, не более | 20 |
| Масса поглощения пластификатора, г на 100 г ПВХ, не менее | 24 |
| Массовая доля влаги и летучих в-в, %, не более | 0,3 |
| Массовая доля винилхлорида, млн ⁻¹ , не более | 10 |

В качестве второго основного компонента выбран вспененный полистирол (табл.2) [5].

Таблица 2 – Характеристики ПСВ

| Свойства | Значение |
|--|------------|
| Плотность, кг/м ³ | 10-35 |
| Содержание стирола, мг/м ³ | 0,002 |
| ПДК стирола в воздухе, мг/м ³ | 30 |
| Самовоспламенение, °С | 491-500 |
| Теплопроводность, Вт/мК | 0,035-0,04 |
| Паропроницаемость, % | 0,023-0,03 |

В качестве пластификатора взят диоктилфталат (ДОФ) (табл.3) [6].

Таблица 3 – Характеристики пластификатора ДОФ

| Свойства | Значение |
|---------------------------------------|---------------------------|
| Химическая формула | $C_6H_4(CO-OC_8H_{17})_2$ |
| Молекулярная масса | 390-391 |
| Плотность при н.у., кг/м ³ | 982 – 985 |
| Содержание гидроксида калия, мг/г | 0,1 |
| Температура вспышки, °С | 205 |
| Температура воспламенения, °С | 249 |
| Температура кипения, °С | 231 |
| Температура застывания, °С | -50 |

В качестве наполнителя применяется кварцевый песок, взятый из Улыбышевского карьера во Владимирской области. В исследовании с помощью ситового анализа определены его характеристики (табл.4)

Таблица 4 – Характеристики песка Улыбышевского карьера

| | | | |
|-----------------------|------------|------------|--------|
| Размер сита | 0,315÷0,63 | 0,16÷0,315 | < 0,16 |
| Доля фракции, масс. % | 37,0 | 55,0 | 8,0 |

На основании проведенных исследований подобран оптимальный состав композиции, представленный в таблице 5.

Таблица 5 – Состав композиции

| Компонент рецептуры | Количество, м.ч. |
|-----------------------------|------------------|
| ПВХ С70 | 30 |
| ПСВ | 70 |
| Пластификатор диоктилфталат | 40 |
| Песок | 70 |
| Всего | 210 |

Планируемые методы испытаний.

Прочность на растяжение полученных образцов будет проведена по ГОСТу Р 56785-2015 «Композиты полимерные» [7]. Прочность на растяжение (σ_r , МПа), определяется по формуле:

$$\sigma_r = P_{max} / 10b \cdot h,$$

где P_{max} – максимальная нагрузка, предшествующая разрушению образца, кг; b – ширина образца, см; h – толщина образца, см.

Водопоглощение полученных образцов будет определено по ГОСТу 12730.3-78. «Бетоны. Методы определения водопоглощения» [8]. Оно выражается в процентах с погрешностью, которая не должна превышать 0,1 % по формуле:

$$W = m_{в} - m_{с} / m_{с} \cdot 100 \%,$$

где $m_{с}$ – масса образца (высушенного), г; $m_{в}$ – масса образца, насыщенного водой, г.

Плотность образцов композитов будет определена по ГОСТу 12730.1-78. «Бетоны. Методы определения плотности» [9]. Погрешность вычисляемой плотности полученных образцов (ρ , кг/м³) не должна превышать 1 кг/м³. Сама же плотность рассчитывается по формуле:

$$\rho = m / V \cdot 1000,$$

где m – масса образца, г; V – объем образца, см³.

Плотность серии образцов вычисляют как среднее арифметическое значение результатов испытания всех образцов серии.

Таким образом, в настоящее время в России получение композита на основе ПВХ и ПСВ находится пока на стадии разработки. На кафедре химии и химической технологии Владимирского государственного университета ведутся первоначальные работы по подготовке необходимого оборудования и материалов. На данный момент для получения композита подобраны оптимальные фракции наполнителя (песка) и оптимальный состав композиции. В дальнейшем планируется вводить дополнительный пластификатор дибутилфталат, а также модификатор тетраэтоксисилан для повышения технических и эксплуатационных характеристик.

Литература

1. Николаев, А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе [Текст].: учеб. пособие. Л.: Альянс, 2023. – 770 с.
2. Поливинилхлорид [Электронный ресурс] / Информационный портал Doklad – Режим доступа: <https://works.doklad.ru/view/-ciXO7eJXrU/all.html>, свободный – Загл. с экрана (дата обращения 12.09.2025)
3. Волкова, К.С. Дegrадируемые полимерные композиционные материалы на основе ПВХ.: дис....канд. тех. наук: 05.17.06: утв. 08.12.18. Санкт-Петербург, 2018. 3 с.
4. ПВХ С-70 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://app-plast.ru/p_v_c/. – Заглавие с Экрана. – (Дата обращения: 12.09.2025)
5. Пенополистирол [электронный ресурс] – Режим доступа. – URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/> (дата обращения 05.02.2025)
6. Диоктилфталат (пластификатор ДОФ) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://himprom-m.ru/catalog/dioktilftalat.htm/>. – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 12.09.2025)
7. ГОСТ Р 56785-2015. Композиты полимерные. Метод испытания на растяжение плоских образцов [Текст]. – Введ. 2017-01-01. – М.: ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», 2017. – 31 с.
8. ГОСТ 12730.3-78. Бетоны. Методы определения водопоглощения [Текст]. – Введ.1980-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1979. – 3 с.
9. ГОСТ 12730.1-78. Бетоны. Методы определения плотности [Текст]. – Введ.1980-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 3 с.

УДК 678.073

ПОЛУЧЕНИЕ СМЕСЕВОГО ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТА НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА И ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Черепанова В.А., Широкова Е.С., Гринченко А.И.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Вятский государственный университет», г. Киров, Россия

Аннотация. Работа посвящена разработке смесевых термоэластопластов на основе бутадиен-нитрильного каучука и поливинилиденфторида. Цель исследования заключалась в получении композиций с заданными свойствами и оценке их пригодности для повторного использования, что актуально ввиду экологических проблем. Оценены ключевые характеристики композиций с различным содержанием поливинилиденфторида (от 30 до 70 мас.%), включая прочность при растяжении, твердость, относительное удлинение при разрыве, а также устойчивость к бензину.

Ключевые слова: термоэластопласт, бутадиен-нитрильный каучук, поливинилиденфторид, маслобензостойкость

PRODUCTION OF THERMOPLASTIC ELASTOMER BASED ON NITRILE BUTADIENE RUBBER AND POLYVINYLIDENE FLUORIDE

Cherepanova V.A., Shirokova E.S., Grinchenko A.I.
Vyatka State University, Kirov, Russia

Abstract. This research focuses on the production of thermoplastic elastomer based on nitrile butadiene rubber and polyvinylidene fluoride. The aim of research was to obtain composites with

desired properties and evaluate their suitability for reuse, which is important due to environmental concerns. Key characteristics of composites with varying polyvinylidene fluoride contents (30 to 70 wt%) were investigated, including tensile strength, hardness, elongation at break, and gasoline resistance.

Keywords: thermoplastic elastomer, nitrile butadiene rubber, polyvinylidene fluoride, oil and petrol resistance

Для работы в среде смазок, масел и алифатических углеводородов в нефтяной, автомобильной, полиграфической и иных отраслях промышленности применяется специальный тип каучуков – бутадиен-нитрильные. Резины на основе этих каучуков имеют отличную маслбензостойкость и теплостойкость, их физико-механические свойства могут варьироваться в широких пределах [1]. Однако, как и все резины, резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков не подлежат повторной переработке, что представляет существенную опасность для окружающей среды.

Альтернативой резинам являются термоэластопласты (ТЭП). ТЭП включают в себя две группы материалов: блок-сополимеры и композиции каучук-пластмасса. Композиции каучук-пластмасса могут представлять собой простые смеси с несшитой каучуковой фазой (смесевые ТЭП, СТЭП), либо смеси, в которых каучуковая фаза сшита посредством, так называемой, динамической вулканизации (термопластичный вулканизат, ТПВ) [2].

Целью данной работы является получение смесевых термоэластопластов на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-40 АМН (производства ПАО «СИБУР Холдинг») и поливинилиденфторида (ПВДФ) (производства АО «ГалоПолимер») и оценка их свойств.

Композиции с содержанием ПВДФ от 30% до 70% относительно массы каучука готовились на роторном микросмесителе типа Brabender объемом 0,1 литр при скорости 40 об/мин при температуре 175 °С. Первоначально в смеситель загружался ПВДФ до его плавления, спустя 5 минут загружался БНКС-40 АМН, смесь находилась в микросмесителе 5 минут. Процесс изготовления завершался прессованием в двухэтажном гидравлическом прессе при температуре 180 °С в течение 5 минут до получения пластин толщиной 2 мм (для последующего проведения физико-механических испытаний).

Для полученных композиций оценивали показатель текучести расплава по ГОСТ 11645-2021 на установке ИИРТ-5М (температура 175 °С, нагрузка 21,6 кг). Физико-механические показатели оценивали согласно ASTM D638 на испытательной машине AGX ф. Shimadzu при комнатной температуре на образцах типа 4 при скорости перемещения активного захвата 500 мм/мин. Твердость по Шору оценивали согласно ASTM D2240 при помощи дюрометра типа А при комнатной температуре. Стойкость к воздействию бензина (ЭКТО-92 (АИ-92-К5) ГОСТ 32513-2013) в течение 7 и 30 суток оценивали по ГОСТ 9.030-74 по изменению массы образцов.

Результаты оценки свойств полученных смесевых термоэластопластов представлены в таблице.

Таблица – Свойства смесевых термоэластопластов

| Показатель | Содержание ПВДФ, мас.% | | | | |
|--|------------------------|-----|-----|-----|-----|
| | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 1,5 | 2 | 4,2 | 5,1 | 9,5 |
| Напряжение при 100 % удлинении, МПа | 1,4 | 1,9 | 3,9 | 3,4 | - |
| Удлинение при растяжении, % | 178 | 166 | 165 | 112 | 60 |
| Изменение массы в бензине, % | | | | | |
| через 7 суток | 29 | 25 | 23 | 16 | 11 |
| через 30 суток | 43 | 38 | 28 | 20 | 15 |

Как видно из представленной таблицы, с ростом содержания ПВДФ значения прочности при растяжении, твердости, стойкости к действию бензина растут, а относительное удлинение при разрыве уменьшается.

Важной особенностью ТЭП является возможность их многократной переработки. Для подтверждения возможности повторной переработки композиция с соотношением каучука БНКС-40АМН и ПВДФ 1 к 1 измельчалась, гомогенизировалась в микросмесителе типа Brabender в течение 5 минут при температуре 175 °С. Для полученных образцов оценивали упруго-прочностные свойства. Изменение свойств после повторной переработки составило: для условной прочности при растяжении +29 %; для напряжения при 100% удлинении +36%; для удлинения при разрыве –18%. Полученные данные могут свидетельствовать о протекании процессов структурирования каучука БНКС-40АМН в процессе повторной переработки, что ожидаемо в виду отсутствия в составе противостарителей.

В результате проведенной работы установлено, что на основе каучука БНКС-40 АМН и ПВДФ могут быть получены смесевые термоэластопласты, которые могут быть переработаны традиционными методами переработки расплавов полимеров, такими как литье под давлением и экструзия (ПТР увеличивается с ростом содержания ПВДФ). Для полученных смесевых ТЭП эксплуатационные и технологические свойства можно варьировать в широком диапазоне варьируя соотношения используемых компонентов. Однако полученные материалы демонстрируют невысокую стойкость к воздействию бензина, что требует дальнейшего изучения возможностей повышения стойкости к агрессивным средам. Сообщается [3, 4], что проведение динамической вулканизации приводит к возрастанию физико-механических свойств и химической стойкости

термоэластопластов. Поэтому дальнейшая работа будет направлена на подбор оптимального типа и дозировки вулканизирующего агента.

Литература

1. Технология резины: Рецептуростроение и испытания / Под ред. Дж. С. Дика; Пер. с англ. под ред. Шершнева В.А. - СПб.: НОТ, 2010. - 620 с.
2. Холден, Д. Термоэластопласты / Д. Холден, Х.Р. Крихельдорф, Р.П. Куирк / Пер. с англ. 3-го издания под ред. Б.Л. Смирнова – СПб.: ЦОП «Профессия», 2001. – 720 стр.
3. Drobny J.G. Handbook of Thermoplastic Elastomers. [S. l.]: William Andrew. - 2014. - 441 p.
4. Preparation, microstructure, and microstructure-properties relationship of thermoplastic vulcanizates (TPVs): A review / N. Ning, Sh. Li, H. Wu [et al.]. // Prog. Polym. Sci. - 2018. V. 79. - P. 61-97.

УДК 620.3

РАЗРАБОТКА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ГИБРИДНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ С УПРАВЛЯЕМЫМ СОПРОТИВЛЕНИЕМ

Щегольков А.В., Малинкина В.О., Комаров А.В.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский политехнический университет», г. Москва, Россия

Аннотация. Разработан интеллектуальный полимерный композит на основе поливинилового спирта, модифицированный гибридным наполнителем активированный уголь/оксид вольфрама (C/WO_x). Полученный материал демонстрирует ярко выраженные вязкоупругие свойства, эффект памяти формы и изменяемое электрическое сопротивление от 37 МОм до 0,5 кОм при механической деформации. Результаты гравиметрических исследований подтверждают перспективность применения композита в качестве высокочувствительного тензометрического преобразователя для мягкой робототехники и носимой электроники.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, тетраборат натрия, глицерин, активированный уголь, тензометрический преобразователь

DEVELOPMENT OF AN INTELLIGENT POLYMER COMPOSITE BASED ON A HYBRID FILLER WITH TUNABLE RESISTANCE

Shchegolkov A.V., Malinkina V.O., Komarov A.V.

Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia

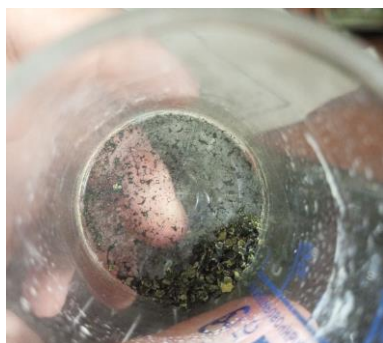
Abstract. A smart polymer composite based on polyvinyl alcohol modified with a hybrid activated carbon/tungsten oxide (C/WO_x) filler has been developed. The obtained material exhibits pronounced viscoelastic properties, a shape memory effect, and variable electrical resistance (from 37 MΩ to 0.5 kΩ) upon mechanical deformation. The results of gravimetric studies confirm the potential of using the composite as a highly sensitive strain gauge transducer for soft robotics and wearable electronics.

Keywords: polyvinyl alcohol, sodium tetraborate, glycerol, activated carbon, strain gauge

Электропроводящие наполнители успешно интегрируются в полимерные матрицы для создания функциональных композиционных материалов (ПКМ) [1–3]. Значительный интерес представляют ПКМ, применяемые в качестве высокочувствительных тензометрических преобразователей для точного измерения механических деформаций, таких как растяжение, сжатие и кручение, в различных технических системах.

Тензодатчики на полимерной основе являются уникальной сенсорной технологией, находящей применение в таких областях, как медицина, робототехника, машино- и автомобилестроение [1–3]. Их ключевое преимущество перед традиционными аналогами (проволочными, фольговыми и пленочными) заключается в сочетании высокой точности измерений с малым весом. Кроме того, такие датчики обладают значительной площадью контакта и устойчивостью к коррозии.

В данной работе были синтезированы композиты на основе поливинилового спирта, модифицированные гибридным наполнителем «активированный уголь/ оксид вольфрама» (C/WO_x , где x составляет от 2,5 до 3). Наполнитель был получен пероксидным методом (рис. 1).



(а)



(б)

Рисунок 1 – Гибридный наполнитель: (а) C/WO_x и (б) измельченный

Полученную дисперсию исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA3 TESCAN (Чехия). Анализ микрофотографий (рис. 2а) показал, что образец состоит из мелких кристаллитов различного размера. Как видно на рис. 2б, эти кристаллиты агрегируют в гибридные структуры. На изображении (рис. 2в) наблюдается высокопористая морфология материала, причем часть пор заполнена частицами оксидов вольфрама. Фаза образующегося оксида вольфрама критически зависит от начальных условий синтеза, таких как концентрация реагентов, температура, давление, степень окисления вольфрама, а также размер исходных наночастиц. Путем варьирования этих параметров можно целенаправленно получать различные фазы оксидов вольфрама.

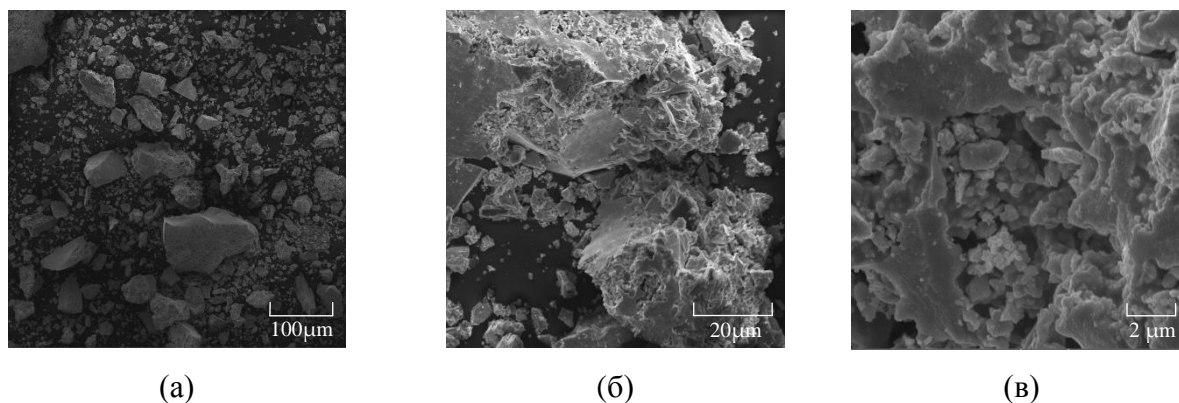


Рисунок 2 – Микроструктура гибридного наполнителя на основе C/WO_x:
(а) 100 μм, (б) 20 μм и (в) 2 μм

Гибридный наполнитель C/WO_x вводили в раствор поливинилового спирта в количестве до 20 мас. %. В качестве сшивающего агента и пластификатора использовали тетраборат натрия и глицерин соответственно. Массовое отношение смеси глицерина и тетрабората натрия к поливиниловому спирту составляло 1:10.

Полученную композицию перемешивали на механической мешалке в течение 5 минут до образования однородной пластичной массы. В результате был получен вязкоупругий материал (рис. 3), способный к обратимым деформациям. Электрическое сопротивление композита варьировалось в диапазоне от 37 МОм до 0,5 кОм в зависимости от геометрической формы и приложенной механической нагрузки (рис. 3).



Рисунок 3 – Стадии исследования электропроводящего композита

Возможность применения полученного материала в качестве высокочувствительного тензометрического преобразователя была исследована гравиметрическим методом (рис. 4) каталитического разложения H₂O₂ при взаимодействии металлического нанопорошка вольфрама (размер частиц 30 – 70 нм).

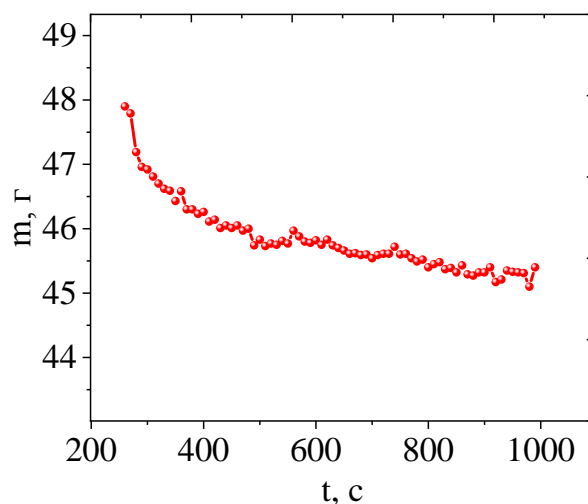


Рисунок 4 – Измерение процесса каталитического разложения 37% H_2O_2 при добавлении навески нановольфрама

В результате был разработан интеллектуальный полимерный композит на основе поливинилового спирта и гибридного наполнителя C/WO_x . Показано, что введение наполнителя приводит к резкому увеличению электропроводности материала, что свидетельствует о достижении порога перколяции. Измеренное удельное электрическое сопротивление полученного материала варьировалось в диапазоне от 5 $\text{кОм}\cdot\text{см}$ до 37 $\text{МОм}\cdot\text{см}$ в зависимости от содержания наполнителя и приложенной механической нагрузки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (FZRR-2024-0003).

Литература

1. Functional Characteristics of Conductive Polymer Composites with Built-In Carbon Nanotubes and Metallic Particles / A. V. Shchegolkov [et al.] // Journal of Composites Science. – 2025. – Vol. 9, No. 8. – P. 429.
2. Smart polymer composites for electrical heating: a review / A. V. Shchegolkov [et al.] // Journal of Composites Science. – 2024. – Vol. 8, No. 12. – P. 522.
3. Polymer Composites with Nanomaterials for Strain Gauging: A Review / A. V. Shchegolkov [et al.] // Journal of Composites Science. – 2025. – Vol. 9, No. 1. – P. 8.

ТЕНЗОМЕТРИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ С ПОВЫШЕННОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ НА ОСНОВЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ

¹Щегольников А.В., ²Ельцова В.А., ²Щегольников А.В., ³Ельцов Я.В.

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский политехнический университет», Центр проектной деятельности, г. Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», г. Москва, Россия

Аннотация. Междисциплинарный подход, основанный на передовых достижениях в нанотехнологиях и исследованиях полимеров, может быть использован для создания тензометрических преобразователей, обладающих высокой точностью и повышенной чувствительностью в широком диапазоне измерений. В этом отношении перспективными являются методы синтеза наноразмерных углеродных наполнителей, такие как СВЧ-синтез. Применение углеродных нанотрубок позволяет создавать высокоэффективные тензометрические преобразователи с регулируемым температурным коэффициентом сопротивления и возможностью дистанционного контроля в системах машиностроения.

Ключевые слова: тензометрические преобразователи, полимерные композиты, наноразмерные наполнители, СВЧ-синтез, углеродные нанотрубки

STRAIN GAUGE TRANSDUCERS BASED ON NANOMODIFIED COMPOSITES

¹Shchegolkov A.V., ³Yeltsova V.A., ³Shchegolkov A.V., ³Yeltsov Y.V.

¹ Moscow Polytechnic University, Center for Project Activities, Moscow, Russia

² Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Tambov State Technical University», Tambov, Russia

³ Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia

Abstract. An interdisciplinary approach based on cutting-edge advances in nanotechnology and polymer research can be used to create strain gauge transducers with high accuracy and increased sensitivity over a wide measurement range. In this regard, methods for synthesizing nanoscale carbon fillers, such as microwave synthesis, are promising. The use of carbon nanotubes enables the creation of highly efficient strain gauge transducers with adjustable temperature coefficients of resistance and remote control capabilities in mechanical engineering systems.

Keywords: strain gauges, polymer composites, nanoscale filler, microwave synthesis, carbon nanotubes

Измерение механических напряжений и давления в различных технических системах необходимо для повышения их надежности и применения эффективных конструктивных решений [1-3]. Создание прочных и эффективных механических систем требует средств

контроля, которые могут работать как непосредственно на месте, так и дистанционно, с передачей данных о состоянии объектов.

Для оценки давления и механических напряжений могут использоваться различные типы тензометрических преобразователей. Также может быть различен принцип работы тензометрических преобразователей, основные элементы конструкции и технология изготовления. Они могут быть реализованы на основе металлов [4], полупроводниковых элементов (как, например моносουλфид самария [5]), а также полимерных композитов с проводящими дисперсными наполнителями [6]. Все типы тензометрических преобразователей, изготовленные из разных материалов, обладают своими преимуществами и недостатками.

Современные подходы, основанные на использовании полимерных композитов, позволяют обеспечить высокую точность с повышенной чувствительностью в широком диапазоне измерений. Это связано с появлением новых типов полимерных матриц (эластичных или термопластичных) и новых дисперсных наполнителей [7]. Такие наполнители могут быть наноразмерными, микронными или комбинированными, что расширяет диапазон анализа механических напряжений и позволяет создавать эффективные измерительные системы.

Для получения дисперсных материалов применяются различные методы синтеза, такие как электродуговой метод, лазерная абляция, CVD метод, а также СВЧ-синтез. Последний метод особенно перспективен: он позволяет быстро получать наноразмерные материалы, а также при этом является экологичным и энергоэффективным. Углеродные материалы, синтезированные по этой технологии, обладают стабильностью свойств и характеристик.

Использование наноматериалов, в частности углеродных нанотрубок, полученных методом СВЧ-синтеза с использованием ферроцена и графита [7], позволяет создавать эффективные дисперсные наполнители для различных полимерных матриц. Такие системы могут быть интегрированы с комплексами сбора и передачи информации, что делает измерительные комплексы на их основе высокоэффективными и пригодными для различных технических применений.

Следует также отметить, что введение наноразмерных добавок позволяет влиять на температурный коэффициент сопротивления композита, делая его положительным, отрицательным или близким к нулю. Это дает возможность контролировать механическое состояние конструкций при любых температурных условиях.

Кроме того, тензометрические преобразователи на основе таких материалов могут иметь различные геометрические размеры, что позволяет использовать их для контроля механических напряжений в элементах со сложной геометрией. Это существенное

преимущество расширяет возможности применения тензометрических преобразователей в системах машиностроения и технологического оборудования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание FZRR-2024-0003).

Литература

1. Гришин, И. В. Оценка возможности замера деформаций асфальтобетона с помощью тензорезисторов / И. В. Гришин, Р. А. Каюмов // Автомобильные дороги и транспортная инфраструктура. – 2023. – № 3(3). – С. 12-18.
2. Методы расчета численных характеристик тензорезисторов для информационно-измерительных и управляющих систем / И. М. Рыбаков, Н. К. Юрков, С. А. Бростилов, Г. А. Ануар // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. – 2024. – № 2(70). – С. 83-97.
3. Использование тензометрии для контроля напряженно-деформационного состояния промысловых трубопроводов / О. Ю. Елагина, А. Г. Буклаков, А. В. Бурякин [и др.] // Труды Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина. – 2024. – № 3(316). – С. 137-147.
4. Методы обеспечения стабильности пленочных структур металлопленочных датчиков для ракетно-космической и авиационной техники / П. Г. Михайлов, А. П. Михайлов, И. Н. Пасхин [и др.] // Измерение. Мониторинг. Управление. Контроль. – 2024. – № 4(50). – С. 46-57.
5. Полупроводниковые тензорезисторы на основе моносulfида самария для космических аппаратов. Преобразование деформации / Н. М. Володин, Ю. Н. Мишин, В. В. Каминский, Ю. В. Захаров // Вестник НПО им. С.А. Лавочкина. – 2012. – № 2(13). – С. 33-37.
6. Полимерные нанокомпозиты с металлизированными углеродными нанотрубками: синтез, структура и свойства / А. В. Щегольков, А. В. Щегольков, М. А. Чумак, В. В. Каминский // Пластические массы. – 2025. – № 1. – С. 38-41.
7. Синтез углеродных нанотрубок с помощью СВЧ излучения для модификации эластомера с улучшенной электро- и теплопроводностью / А. В. Щегольков, А. В. Щегольков, М. А. Чумак [и др.] // Перспективные материалы. – 2024. – № 4. – С. 54-65.

УДК 544.6:546.26-162:542.06

**МОДИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННОГО ОКСИДА
ГРАФЕНА АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

Алфёров А.А., Брудник С.В., Кочнева А.К., Яковлева Е.В., Яковлев А.В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Саратов, Россия

Аннотация. Изложены результаты исследования модификации азотсодержащими соединениями (триэтаноламин, гексаметилендиамин) многослойного оксида графена. Идентификация полученного оксида графена проводилась методами рентгенофазового анализа, ИК-Фурье и спектроскопией. Морфология поверхности электрохимически восстановленного оксида графена изучена методом сканирующей электронной микроскопии. *Ключевые слова:* оксид графена, многослойный оксид графена, аминирование

**MODIFICATION OF ELECTROCHOMICALLY SYNTHESIZED GRAPHENE
OXIDE WITH NITROGEN-CONTAINING COMPOUNDS**

Alferov A.A., Brudnik S.V., Kochneva A.K., Yakovleva E.V., Yakovlev A.V.

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia

Abstract. The results of a study of modification by nitrogen-containing compounds (triethanolamine, hexamethylenediamine) are presented. multilayer graphene oxide. The identification of the obtained graphene oxide was carried out by X-ray phase analysis, IR Fourier and spectroscopy. The morphology of the surface of electrochemically reduced graphene oxide was studied by the SEM method.

Keywords: graphene oxide, multilayer graphene oxide, amination

В современной научной литературе значительное внимание уделяется разработке новых методов синтеза и модификации углеродных наноматериалов [1, 2]. Особый интерес представляют материалы на основе графена и его производных, в частности оксида графена (ОГ), благодаря их уникальным свойствам и широкому потенциалу применения [3]. Одним из ключевых направлений является целенаправленное изменение поверхностной химии ОГ, в частности, путём введения азотсодержащих функциональных групп с использованием алифатических и ароматических аминов [4].

Среди существующих подходов к модификации ОГ эффективными являются химические методы, в том числе гидротермальный синтез, позволяющий получать

азотсодержащие производные. В данной работе в качестве источников азота использовались триэтаноламин (ТЭА) [5] и гексаметилендиамин (ГМДА) [6]. Молекула ТЭА, относящаяся к классу аминоспиртов, содержит третичную аминогруппу и гидроксильные группы, что обуславливает её реакционную способность. ГМДА, в свою очередь, обладает двумя концевыми аминогруппами, способными взаимодействовать с кислородсодержащими функциональными группами на поверхности ОГ.

Процесс модификации электрохимически синтезированного ОГ проводили методом гидротермального синтеза при температуре 180 °С и давлении ~2–3 МПа.

Предполагается, что взаимодействие азотсодержащих модификаторов с матрицей ОГ протекает по нескольким реакционным центрам, включая эпоксидные, карбоксильные и карбонильные группы. Реакция с раскрытием эпоксидных циклов может приводить к образованию эфирных связей (в случае ТЭА) или вторичных аминов (в случае ГМДА). Взаимодействие с карбонильными группами сопровождается их восстановлением с образованием гидроксильных групп. На дефектных участках базальной плоскости возможны процессы, ведущие к формированию гетероциклических структур пиридинового и триазинового типа [7].

На рентгенограммах всех азотмодифицированных образцов (рис. 1) наблюдается расщепление пика при $2\theta \approx 26,5^\circ$ и снижение его интенсивности, что может свидетельствовать о повышении дефектности структуры и ослаблении межслоевых связей вследствие внедрения молекул модификатора. Отсутствие рефлекса при $\sim 11^\circ$ указывает на увеличение межслоевого расстояния, вероятно, вызванное интеркаляцией органических молекул.

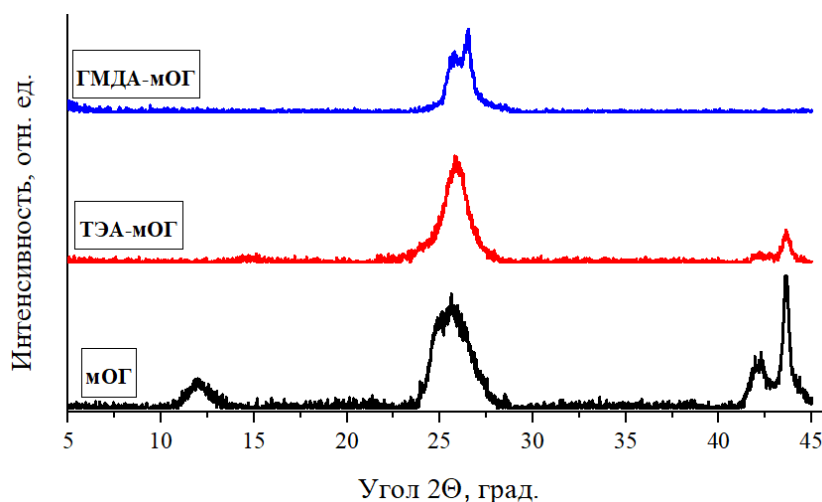


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы азотмодифицированных форм многослойного оксида графена

ИК-спектры модифицированных образцов (рис. 2) демонстрируют снижение интенсивности полос, характерных для кислородсодержащих групп. Для образцов ТЭА-ОГ и

ГМДА-ОГ появляются полосы асимметричных и симметричных валентных колебаний – CH_2 – в области $\sim 2900 \text{ см}^{-1}$. В спектре ТЭА-моОГ присутствует дополнительная полоса при $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$, что может быть интерпретировано как свидетельство электростатического взаимодействия между карбоксильными группами ОГ и молекулами ТЭА с образованием ионных пар типа $[\text{RNH}_3]^+\text{COO}^-$.

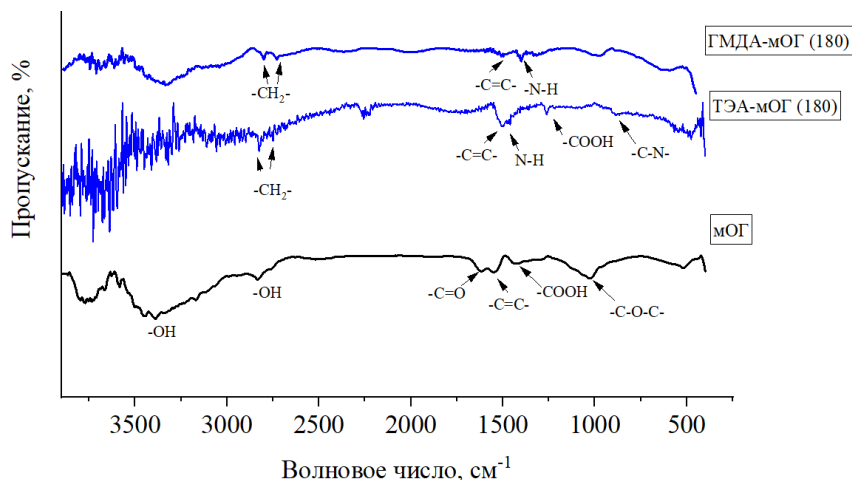


Рисунок 2 – ИК-спектры азотмодифицированных форм многослойного оксида графена

СЭМ-микрофотографии (рис. 3) подтверждают сохранение слоистой морфологии во всех образцах. Наблюдается увеличение расстояния между слоями и уменьшение их толщины, что связывают с интенсификацией броуновского движения и процессами интеркаляции в условиях повышенных температуры и давления в ходе гидротермального синтеза.

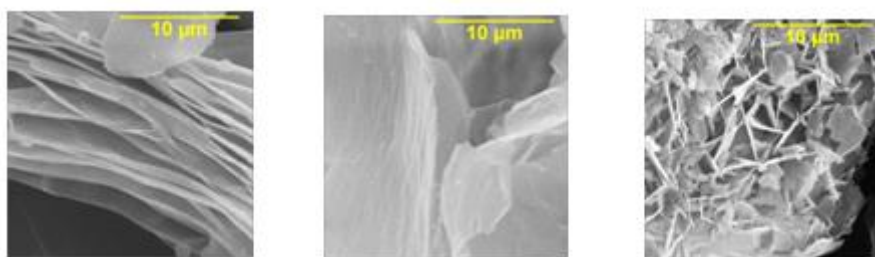


Рисунок 3 – Микрофотографии гидротермально модифицированного моОГ, ТЭА-ОГ, ГМДА-ОГ

Проведенные исследования демонстрируют эффективность гидротермального подхода для функционализации многослойного оксида графена алифатическими азотсодержащими соединениями – триэтаноламином и гексаметилендиамином. Комплексом методов, включая ИК-спектроскопию, установлено образование химических связей C-N и N-H в структуре модифицированного оксида графена.

Литература

1. Sustainable carbon materials / R.J. White, N. Brun, V.L. Budarin et al. // Chemical Society Reviews. – 2015. – V. 44. – №. 1. – P. 250-290.

2. Li, M. Effect of different dimensional carbon materials on the properties and application of phase change materials: A review / M. Li, B. Mu // *Applied Energy*. – 2019. – V. 242. – P. 695-715.
3. The structure of suspended graphene sheets / J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson et al. // *Nature*. – 2007. – V. 446. – №. 7131. – P. 60-63.
4. Ryu, S. H. Study on the effect of hexamethylene diamine functionalized graphene oxide on the curing kinetics of epoxy nanocomposites / S. H. Ryu, J. H. Sin, A. M. Shanmugharaj // *European polymer journal*. – 2014. – T. 52. – С. 88-97.
5. Analysis of tribological properties of triethanolamine modified graphene oxide additive in water / J. Sun [et al.] // *Journal of Tribology*. – 2019. – T. 141. – №. 1. – С. 014501.
6. Hexamethylenedimine functionalized graphene oxide: a promising and supporting carbonaceous electrode material in supercapacitor / M. S. Dhore [et al.] // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2025. – T. 36. – №. 19. – С. 1147.
7. Chemical modification of graphene oxide by nitrogenation: An x-ray absorption and emission spectroscopy study / C.H. Chuang, S.C. Ray, D. Mazumder [et al.] // *Scientific reports*. – 2017. – V. 7. – №. 1. – P. 42235.

УДК 621.793; 621.785

ЭЛЕКТРОЛИЗНОЕ БОРИРОВАНИЕ КАК МЕТОД ПОВЫШЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ХИРУРГИЧЕСКИХ ИНСТРУМЕНТОВ

Глухова С.А., Гоц А. А., Гоц И.Ю.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Саратов, Россия

Аннотация. В статье рассматривается технология борирования стали X12МФ для повышения эксплуатационных характеристик хирургических инструментов. Представлены результаты исследований, включая микротвердость, износостойкость и фазовый состав. Обоснована эффективность метода и приведены рекомендации по его промышленному применению.

Ключевые слова: борирование, хирургический инструмент, X12МФ, износостойкость, электролиз

ELECTROLYTIC BORING AS A METHOD OF INCREASING THE WEAR RESISTANCE OF SURGICAL INSTRUMENTS

Glukhova S.A., Gots A. A., Gots I.Yu.

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia

Abstract. The article discusses the technology of boriding of X12MF steel to improve the performance of surgical instruments. The results of research, including microhardness, wear resistance, and phase composition, are presented. The effectiveness of the method is substantiated, and recommendations for its industrial application are provided.

Keywords: boriding, surgical instrument, X12MF, wear resistance, electrolysis

Современная медицина предъявляет высокие требования к качеству хирургических инструментов. Одним из методов повышения их эксплуатационных характеристик является

борирование. Наиболее перспективным является электролизное борирование, позволяющее получать прочные и коррозионностойкие покрытия при низких температурах обработки.

По нашей технологии процесс борирования проводится в боросодержащем электролите на основе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с добавлением KBF_4 . Образующиеся боридные фазы Fe_2B и FeB обеспечивают высокую твердость (до 2200 HV) и износостойкость покрытия [1-3].

Определения износостойкости боридного покрытия, нанесённого на поверхность каждого образца, были проведены на трибологической испытательной установке УАЛТ.246.000.00ПС. Благодаря устройству абразивного шарового истирания образуется сферообразная выемка износа. Выемку измеряли с помощью биологического стереоскопического микроскопа МБС-10, а значения переводили в реальный размер (табл. 1,2).

Таблица 1 – Результаты вычислений показателей на износостойкость

| Образец | Режим |
|---------|---|
| 1 | Чистый X12МФ, полученный по технологии горячего проката |
| 2 | $E_{\text{кп}} = -2,4\text{В}$ с последующей индукционной термообработкой при температуре 950°C + охлаждение в масле |
| 3 | $E_{\text{кп}} = -2,4\text{В}$ с последующей индукционной термообработкой при температуре 950°C + охлаждение на воздухе |
| 4 | $E_{\text{кп}} = -2,4\text{В}$ с последующей закалкой в муфельной печи при температуре 1050°C + охлаждение в масле |
| 5 | $E_{\text{кп}} = -2,4\text{В}$ с последующей закалкой в муфельной печи при температуре 1050°C + охлаждение на воздухе |
| 6 | Чистый X12МФ по технологии лазерной 3D-печати |
| 7 | $E_{\text{кп}} = -2,4\text{В}$ с последующей индукционной термообработкой при температуре 950°C + охлаждение в масле |
| 8 | $E_{\text{кп}} = -2,4\text{В}$ с последующей индукционной термообработкой при температуре 950°C + охлаждение на воздухе |
| 9 | $E_{\text{кп}} = -2,4\text{В}$ с последующей закалкой в муфельной печи при температуре 1050°C + охлаждение в масле |
| 10 | $E_{\text{кп}} = -2,4\text{В}$ с последующей закалкой в муфельной печи при температуре 1050°C + охлаждение на воздухе |

Переводя значения из таблицы 2, получаем следующее выражение:

$$\text{Реальный размер} = \text{Показание по шкале} \times 0.14 \text{ мм},$$

где 0.14 мм — масштабный коэффициент при увеличении 7.

Перевод показаний шкалы в реальный размер представлен в табл. 2.

Таблица 2 – Перевод показания шкалы в реальный размер, мм

| Образец | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Показание по шкале | 6.5 | 5.5 | 6.0 | 3.0 | 5.5 | 4.5 | 6.0 | 6.5 | 6.0 | 5.5 |
| Реальный размер отпечатка, мм | 0.91 | 0.77 | 0.84 | 0.42 | 0.77 | 0.63 | 0.84 | 0.91 | 0.84 | 0.77 |

Расчет толщины покрытия выполняется по результатам измерения выемки модели «шар-плоскость».

$$h = \frac{\frac{\pi}{2} \times \frac{d}{2} \times (D - \sqrt{D^2 - d^2})}{\pi \times D - \sqrt{D^2 - d^2}},$$

где D - диаметр шара, 20 мм; d - диаметр отпечатка.

Рассчитаем h для каждого образца, а для удобства расчётов определим по формулам:

$$\sqrt{D^2 - d^2} = \sqrt{20^2 - d^2} = \sqrt{400 - d^2};$$

$$r = \frac{d}{2}.$$

Результаты получаются следующими и занесены в табл. 3.

Таблица 3 – Результаты измерений глубины износа, мм.

| Образец | d, мм | r | $D - \sqrt{D^2 - d^2}$ | $\pi \times D - \sqrt{D^2 - d^2}$ | h, мм |
|---------|-------|-------|------------------------|-----------------------------------|----------|
| 1 | 0.91 | 0.455 | 0.022 | 42.854 | 0.000366 |
| 2 | 0.77 | 0.385 | 0.015 | 42.847 | 0.000211 |
| 3 | 0.84 | 0.42 | 0.018 | 42.849 | 0.000277 |
| 4 | 0.42 | 0.21 | 0.004 | 42.835 | 0.000031 |
| 5 | 0.77 | 0.385 | 0.015 | 42.847 | 0.000211 |
| 6 | 0.63 | 0.315 | 0.010 | 42.841 | 0.000115 |
| 7 | 0.84 | 0.42 | 0.018 | 42.849 | 0.000277 |
| 8 | 0.91 | 0.455 | 0.022 | 42.854 | 0.000366 |
| 9 | 0.84 | 0.42 | 0.018 | 42.849 | 0.000277 |
| 10 | 0.77 | 0.385 | 0.015 | 42.847 | 0.000211 |

Глубина износа h лежит в диапазоне от 0.00003 до 0.00037 мм — это микроуровень, который соответствует ожиданиям для трения с таким большим шаром и микронным абразивом [4,5].

Анализ износостойкости образцов стали X12МФ для хирургических иглодержателей показал, что наилучшие результаты демонстрируют образцы, прошедшие полную закалку с масляным охлаждением. Независимо от метода изготовления — горячей прокатки или 3D-печати — такой режим термообработки обеспечивает минимальную глубину износа, что свидетельствует о высокой твердости и устойчивости поверхности. В частности, образцы №4

(горячекатаный) и №8 (3D-печатный) показали наилучшие результаты, подтверждая эффективность этого метода (табл. 3).

Таким образом, оптимальной комбинацией для повышения износостойкости борированных изделий из стали Х12МФ является применение полной закалки с масляным охлаждением, вне зависимости от метода изготовления заготовок.

Литература

1. Терновский, Д. С. Влияние термической обработки на прочностные характеристики стали Р6М5 / Д. С. Терновский, А. А. Гоц, Н. И. Кириллов // Перспективные материалы и высокоэффективные процессы обработки: Сборник научных трудов по материалам III Всероссийской молодежной конференции, Саратов, 22–23 мая 2024 года. – Саратов: Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А., 2024. – С. 265-269.
2. Терновский, Д. С. Исследование прочностных характеристик сверла из стали Р6М5 после проведения термообработки / Д. С. Терновский, И. Ю. Гоц, С. Я. Пичхидзе. // Современные технологии и автоматизация в технике, управлении и образовании : Сборник трудов VI Международной научно-практической конференции, г. Балаково, Саратовская обл., 21–25 декабря 2023 года. – г. Балаково: Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", 2024. – С. 132-136.
3. Барабанова, Е. В. Влияние режимов электролиза на толщину боридного слоя и механические свойства стали 20Х23Н18 / Е. В. Барабанова, Н. И. Кириллов // Техника и технология современных производств : Сборник статей IV Всероссийской научно-практической конференции, Пенза, 12–13 мая 2023 года / Под научной редакцией В.А. Скрябина, А.Е. Зверовщикова. – Пенза: Пензенский государственный аграрный университет, 2023. – С. 50-54.
4. Лахтин, Ю. М. Материаловедение: учебник для вузов / Ю. М. Лахтин, В. П. Леонтьева. — Москва : Машиностроение, 1990. — 528 с.
5. Николаев, Г. П. Борирование сталей: теория и практика / Г. П. Николаев. — Санкт-Петербург : Профессия, 2020. — 255 с.

УДК 621

ОЦЕНКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АМг2М ПРИ АНОДНОМ ОКСИДИРОВАНИИ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ОКРАШИВАНИЕМ И УПЛОТНЕНИЕМ

Доронин И.А., Мурычев Г.А., Гоц И.Ю.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Саратов, Россия

Аннотация. Статья посвящена изучению адгезионно-когезионного поведения оксидной пленки с последующим окрашиванием и уплотнением на сплаве АМг2М методом Зисмана.

Ключевые слова: адгезия, сплав АМг2М, анодное оксидирование, уплотнение, окрашивание, прочность сцепления, краевой угол смачивания

ASSESSMENT OF THE ENERGY PROPERTIES OF THE SURFACE OF THE AMg2M ALUMINIUM ALLOY DURING ANODIC OXIDATION WITH SUBSEQUENT PAINTING AND SEALING

Doronin I.A., Murichev G.A., Gotz I.Yu.

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia

Abstract. The article is devoted to the study of the adhesive-cohesive behavior of an oxide film followed by painting and sealing on the AMg2M alloy using the Zisman method.

Keywords: Adhesion, AMg2M alloy, anodic oxidation, sealing, painting, adhesion strength, marginal wetting angle

Анодное оксидирование алюминия и его сплавов является широко распространенным методом получения защитно-декоративных покрытий. Одной из ключевых характеристик, определяющих долговечность и надежность такого покрытия, является его адгезия к металлической основе [1,2]. На прочность сцепления оксидной пленки с подложкой оказывают влияние множество факторов, среди которых химический состав сплава играет первостепенную роль [3]. Легирующие элементы и примеси, такие как магний, марганец, кремний и железо, могут изменять структуру формирующегося оксидного слоя, его пористость и, как следствие, адгезионные свойства [4,5].

В качестве материала для исследований был выбран алюминиевый сплав АМг2М. Данный сплав системы Al-Mg обладает повышенной прочностью и коррозионной стойкостью по сравнению с АМг1, что обусловлено более высоким содержанием магния. ГОСТ 4784-97 регламентирует следующий химический состав для сплава АМг2М (табл. 1).

Таблица 1 – Содержание химических элементов в сплаве АМг2М, %

| Al | Si | Mn | Mg | Zn | Cr | Cu | Ti | Fe | Примеси |
|-----------|--------------|---------|---------|---------------------|------------|----------------|----------------------|--------------|------------|
| 95,7-98,2 | Менее 0,4 | 0,1-0,5 | 1,7-2,4 | Не более 0,15 | До 0,05 | Меньше 0,15 | Не больше 0,15 | Менее 0,5 | Всего 0,15 |

Образцы для оценки энергетических свойств поверхности готовили, сочетая технологические операции, согласно таблице 2.

Анодирование проводили в сернокислом электролите (концентрация серной кислоты 180-200 г/л) без добавок, при температуре 16-20 °С и плотности анодного тока 1.5 А/дм², в течение 30 мин.

Окрашивание проводили органическим красителем черного цвета (производитель - Индия) при температуре 70-90°С в течение 15 мин.

Уплотнение осуществляли в две стадии: холодная обработка в растворе фторида никеля

и гидротермическое уплотнение при 98-100°C с добавкой, препятствующей образованию налета.

В качестве смачивающей жидкости (СЖ) для исследования адгезионно-когезионных свойств использовались дистиллированная вода и глицерин.

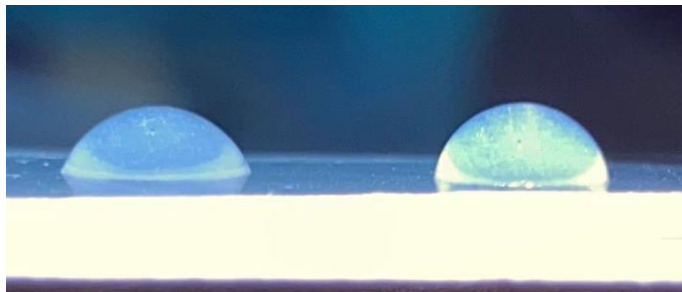


Рисунок 1 – Фотография вида сидячей капли на оксидированном образце:
а) СЖ – вода; б) СЖ – глицерин

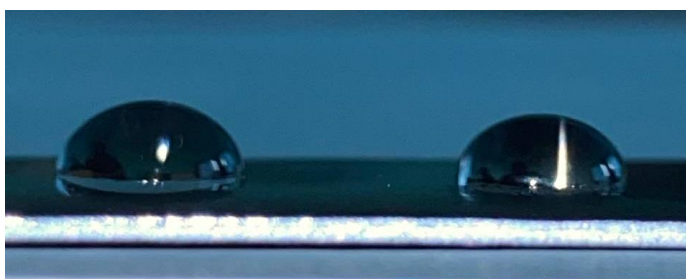


Рисунок 2 – Фотография вида сидячей капли на оксидированном + окрашенном образце: а) СЖ – вода; б) СЖ – глицерин

Краевой угол смачивания (θ) рассчитывается по уравнению (1):

$$\cos \theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2} \quad (1)$$

где d - диаметр капли, мм, h - высота капли, мм.

Работу адгезии (W_a) определили с использованием уравнения Дюпре-Юнга (2):

$$W_a = \sigma_{\text{ж}}(1 + \cos \theta), \quad (2)$$

где $\sigma_{\text{ж}}$ – поверхностное натяжение СЖ.

Работа когезии (W_k) оценивалась в соответствии с формулой (3):

$$W_k = 2 \cdot \sigma_{\text{ж}} \quad (3)$$

$$W_k \text{ воды} = 145$$

$$W_k \text{ глицерин} = 126,$$

Взаимосвязь между работой адгезии и когезии может быть охарактеризована через относительную работу адгезии жидкости (4):

$$Z_a = W_a / W_k \quad (4)$$

Результаты исследования краевого угла смачивания дистиллированной водой и глицерином и расчет характеристик по методике, представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Адгезионно-когезионные характеристики оксидированного алюминиевого сплава АМг2М с последующим окрашиванием и уплотнением

| Режим | Оксидирование | Оксидирование + уплотнение | Оксидирование + окрашивание | Оксидирование + окрашивание + уплотнение |
|--|---------------|----------------------------|-----------------------------|--|
| W _a (вода), мН/м ² | 120,1 | 98,5 | 83,8 | 72,7 |
| Z _a (вода) мН/м ² | 0,88 | 0,88 | 0,88 | 0,88 |
| Θ _o (вода) | 49 | 69 | 81 | 89 |
| W _a , (глицерин), мН/м ² | 86,1 | 118,8 | 45,9 | 39,6 |
| Z _a , (глицерин), мН/м ² | 0,84 | 0,84 | 0,84 | 0,84 |
| Θ _o , (глицерин) | 69 | 29 | 106 | 112 |

Выводы: как показывают данные таблицы 2, технологическая операция уплотнения оксидной пленки способствует увеличению гидрофобности поверхности (в случае, когда в качестве смачиваемой жидкости выступает вода) и лиофильности (смачиваемая жидкость - глицерин), - без окрашивания. Однако уплотнение окрашенных образцов ведет к лиофильности поверхности.

Литература

1. Грилихес, С.Я. Оксидные и фосфатные покрытия металлов / С.Я. Грилихес; под ред. П.М. Вячеславова. - Л.: Машиностроение, 1985. - 96 с.
2. Кусков, В.Н. Строение оксидного покрытия при анодировании алюминия и его сплавов / В.Н. Кусков, Н.Ф. Колечкин, А.В. Сафронов // Механика и машиностроение. - 2014. - Т.16. - №4. - С. 175 - 178.
3. Lo, D. Fabrication and characterization of porous anodic alumina films from impure aluminum foils. / D. Lo, R.A. Budiman // Journal of the Electrochemical Society. - 2007. V.154. - N.1. - P.C60-C66.
4. Саакиян, Л.С. Развитие представлений о поверхностной оксидной пленке и ее влиянии на коррозионно - механическое поведение алюминиевых сплавов / Л.С. Саакиян, А.П. Ефремов, А.В. Эпельфред // Защита металлов. - 2002. - Т.38. - №2. - С.186 - 191.
5. Танцеров, А.А. Электрохимическое формирование цветных оксидных покрытий на алюминии и его сплавах: автореф. дис. ... канд. техн. наук / А.А. Танцеров - Саратов, 2016. - 20 с.

ВЛИЯНИЕ БЛЕСКООБРАЗУЮЩИХ И ВЫРАВНИВАЮЩИХ ДОБАВОК НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДНЫХ ОСАДКОВ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

¹Киреев С.Ю., ²Поляков В.Н., ²Комиссаров А.В., ¹Мельзитдинов Р.Р.

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждения высшего образования «Пензенский государственный университет», г. Пенза, Россия

²Акционерное общество «ПО «Электроприбор», г. Пенза, Россия

Аннотация. Исследовано влияние блескообразующих и выравнивающих добавок на равномерность медных осадков в полимерных композитных материалах для печатных плат. Эксперименты в ячейке Хулла показали, что оптимальные концентрации добавок (Circuposit 1000R и 1100C) обеспечивают равномерное покрытие в отверстиях диаметром 0,8–1,0 мм. Полученные данные способствуют улучшению технологий переработки композитов и снижению экологического воздействия производства.

Ключевые слова: полимерные композиты, электроосаждение, меднение, печатные платы, функциональные добавки.

INFLUENCE OF BRIGHTENING AND LEVELING ADDITIVES ON THE DISTRIBUTION OF COPPER DEPOSITS IN POLYMER COMPOSITE MATERIALS FOR PRINTED CIRCUIT BOARDS

¹Kireev S.Yu., ²Polyakov V.N., ²Komissarov A.V., ¹Melzitdinov R.R.

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Penza State University, Penza, Russia

²Joint-Stock Company «PO «Electropribor», Penza, Russia

Abstract. The influence of brightening and leveling additives on the uniformity of copper deposits in polymer composite materials for printed circuit boards was studied. Experiments in a Hull cell showed that optimal concentrations of additives (Circuposit 1000R and 1100C) provide uniform coating in holes with diameters of 0.8–1.0 mm. The obtained data contribute to improving composite processing technologies and reducing the environmental impact of production.

Keywords: polymer composites, electrodeposition, copper plating, printed circuit boards, functional additives.

Полимерные композиционные материалы, такие как стеклотекстолит на основе эпоксидных смол, широко используются в производстве печатных плат (ПП) благодаря своей прочности, изоляционным свойствам и возможности миниатюризации [1]. Однако качество металлизации этих композитов, в частности электроосаждение меди, определяет надежность электронных устройств. Неравномерное распределение медных осадков в отверстиях и на поверхности приводит к дефектам, снижая экологическую устойчивость производства из-за повышенного расхода ресурсов и отходов [2]. Функциональные добавки – блескообразующие

(например, Circuposit 1000R) и выравнивающие (Circuposit 1100C) – позволяют оптимизировать процесс, улучшая рассеивающую способность электролита и способствуя альтернативным технологиям переработки композитов [3].

Цель работы – оценить влияние концентрации добавок на распределение медных осадков в полимерных композитах для ПП с отверстиями диаметром 0,8–1,0 мм, с учетом экологических аспектов.

Эталонные электролиты готовили на основе $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (35–45 г/л), серной кислоты (215–235 г/л), выравнивающей добавки (50 мл/л) и хлорид-ионов (40–60 ppm). Концентрация блескообразующей добавки варьировалась от 0,05 до 0,75 мл/л. Эксперименты проводили в угловой ячейке Хулла (250 мл) с барботажем, при токе 1,0–2,0 А, температуре 22–25 °С и времени 10 мин. Катодные пластины из одностороннего стеклотекстолита (полимерный композит) имели отверстия диаметром 0,8; 0,9; 1,0 мм (по 51 отверстию на пластине). Заготовки прошли цикл травления, активации и химического меднения для имитации промышленного процесса.

Результаты показывают зависимость качества покрытия от концентрации добавок и плотности тока. При низких концентрациях (0,05–0,25 мл/л) покрытие неравномерно, особенно в отверстиях малого диаметра, что приводит к повышенному браку и экологическим потерям [4]. Оптимальные значения (0,375–0,75 мл/л) обеспечивают отличное качество и равномерность, минимизируя отходы.

Таблица 1 – Качество и равномерность медного покрытия в композитах (диаметр отверстий 1,0 мм)

| I, А | С (Circuposit 1000R), мл/л | Качество покрытия | Равномерность в отверстиях |
|------|-------------------------------|-------------------|-------------------------------|
| 1,0 | 0,05 | Неудовл. | - |
| | 0,125 | Неудовл. | - |
| | 0,25 | Неудовл. | - |
| | 0,375 | Хор. | + |
| | 0,5 | Отл. | + |
| | 0,75 | Отл. | + |
| 1,5 | 0,05 | Неудовл. | - |
| | 0,125 | Нешедовл. | - |
| | 0,25 | Неудовл. | - |
| | 0,375 | Удовл. | - |
| | 0,5 | Отл. | + |
| | 0,75 | Отл. | + |
| 2,0 | 0,05 | Неудовл. | - |
| | 0,125 | Неудовл. | - |
| | 0,25 | Неудовл. | - |
| | 0,375 | Удовл. | - |
| | 0,5 | Удовл. | + |
| | 0,75 | Хор. | + |

Таблица 2 – Качество и равномерность медного покрытия в композитах (диаметр отверстий 0,9 мм)

| I, A | C (Circuposit 1000R), мл/л | Качество покрытия | Равномерность в отверстиях |
|------|-------------------------------|-------------------|-------------------------------|
| 1,0 | 0,05 | Неудовл. | - |
| | 0,125 | Неудовл. | - |
| | 0,25 | Неудовл. | - |
| | 0,375 | Хор. | + |
| | 0,5 | Отл. | + |
| | 0,75 | Отл. | + |
| 1,5 | 0,05 | Неудовл. | - |
| | 0,125 | Неудовл. | - |
| | 0,25 | Неудовл. | - |
| | 0,375 | Удовл. | - |
| | 0,5 | Отл. | + |
| | 0,75 | Отл. | + |
| 2,0 | 0,05 | Неудовл. | - |
| | 0,125 | Неудовл. | - |
| | 0,25 | Неудовл. | - |
| | 0,375 | Удовл. | - |
| | 0,5 | Удовл. | + |
| | 0,75 | Хор. | + |

Таблица 3 – Качество и равномерность медного покрытия в композитах (диаметр отверстий 0,8 мм)

| I, A | C (Circuposit 1000R), мл/л | Качество покрытия | Равномерность в отверстиях |
|------|-------------------------------|-------------------|-------------------------------|
| 1,0 | 0,05 | Неудовл. | - |
| | 0,125 | Неудовл. | - |
| | 0,25 | Неудовл. | - |
| | 0,375 | Хор. | + |
| | 0,5 | Отл. | + |
| | 0,75 | Отл. | + |
| 1,5 | 0,05 | Неудовл. | - |
| | 0,125 | Неудовл. | - |
| | 0,25 | Неудовл. | - |
| | 0,375 | Удовл. | - |
| | 0,5 | Отл. | + |
| | 0,75 | Отл. | + |
| 2,0 | 0,05 | Неудовл. | - |
| | 0,125 | Неудовл. | - |
| | 0,25 | Неудовл. | - |
| | 0,375 | Удовл. | - |
| | 0,5 | Удовл. | + |
| | 0,75 | Хор. | + |

Аналогичные тенденции наблюдаются для диаметров 0,9 и 0,8 мм, где снижение диаметра усиливает диффузионные ограничения, но добавки компенсируют это, повышая экологичность процесса за счет снижения энергозатрат.

Снижение концентрации добавок на 25% от рекомендованной позволяет получить удовлетворительные покрытия при низких токах, что актуально для экологически чистых технологий переработки композитов [5, 6].

Таким образом, оптимальный подбор добавок обеспечивает равномерное меднение полимерных композитов, снижая дефекты и экологический footprint производства ПП. Рекомендуется концентрация блескообразующей добавки 0,5 мл/л для расширения диапазона токов. Полученные данные применимы для альтернативных технологий в аэрокосмической и медицинской отраслях, способствуя рециклингу отходов [7].

Литература

1. Галаган, Е. В. Роль развития технологий изготовления печатных плат //Взаимодействие науки и общества: проблемы и перспективы. – 2020. – С. 47-50.
2. Медь-полимерные покрытия, получаемые методом катодного электроосаждения / Силаева, А. А. и др. // Приоритетные направления развития науки и технологий. – 2015. – С. 74.
3. Терешкин, В. Гальваническое меднение прецизионных печатных плат с отношением толщины печатной платы к диаметру отверстия 15: 1 / В. Терешкин, Л. Григорьева, Ю. Мусихин // Технологии в электронной промышленности. – 2020. – №. 8. – С. 8-15.
4. Григорьев, П., Шимчук Т., Цивинская Т. Анализ технологий прямой металлизации отверстий печатных плат / П. Григорьев, Т. Шимчук, Т. Цивинская //Электроника: Наука, Технология, Бизнес. – 2018. – №. 8. – С. 138-141.
5. Киреев, С. Ю. Меднение из лактатного электролита / С. Ю. Киреев, К. Д. Анопин // Коррозия: материалы, защита. – 2021. – № 7. – С. 42-48.
6. Coverage and reliability improvement of copper metallization layer in through hole at BGA area during load board manufacture / Zhu K. et al. //Reviews on Advanced Materials Science. – 2024. – Т. 63. – №. 1. – С. 20230163.
7. Sadegh, F. Copper Application and Copper Nanoparticles in Chemistry / F. Sadegh, M. Soltani //Copper Overview-From Historical Aspects to Applications: From Historical Aspects to Applications. – 2024. – С. 151.

УДК 66.087.7

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВА ОЛОВО-ЦИНК ИЗ ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Киреев С.Ю., Янгуразова А.З.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждения высшего образования «Пензенский государственный университет», г. Пенза, Россия

Аннотация. В работе изложены данные по анализу кинетических особенностей процесса электрохимического нанесения сплава Sn-Zn из раствора щелочного типа с применением потенциодинамического подхода и электрода с вращением. Выявлен комбинированный механизм, сочетающий диффузию и кинетику, что подтверждается прямолинейной корреляцией между обратной величиной плотности тока и обратным квадратным корнем от скорости углового вращения. Установлены значения коэффициентов диффузии для ионов Sn

и Zn. Химический состав полученного слоя варьируется в зависимости от уровня потенциала и параметров вращения: рост скорости от 100 до 1600 об/мин приводит к увеличению содержания Zn с 55% до 65% при потенциале $-1,45$ В. Анализ температурных эффектов показал снижение активационной энергии с 18,73 кДж/моль при $-1,1$ В до 14,42 кДж/моль при $-1,4$ В. Полученная информация полезна для усовершенствования методов создания антикоррозионных слоев.

Ключевые слова: кинетика, электрохимическое нанесение, сплав Sn-Zn, щелочной раствор, диффузия, антикоррозионные покрытия

KINETICS OF ELECTRODEPOSITION OF TIN-ZINC ALLOY FROM ALKALINE ELECTROLYTE

Kireev S.Yu., Yangurazova A.Z.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Penza State University», Penza, Russia

Abstract. The article presents the results of a study on the kinetics of tin-zinc (Sn-Zn) alloy electrodeposition from an alkaline electrolyte using potentiodynamic and rotating disk electrode methods. A mixed diffusion-kinetic mechanism has been established, confirmed by the linear dependence of the inverse current density on the inverse root of the angular velocity of the electrode rotation. The diffusion coefficients of tin and zinc ions were determined. The alloy composition depends on the potential and rotation speed: when the speed increases from 100 to 1600 rpm, the zinc proportion rises from 55% to 65% at -1.45 V. Temperature studies revealed a decrease in activation energy from 18.73 kJ/mol at -1.1 V to 14.42 kJ/mol at -1.4 V. The results are important for optimizing protective coating technologies.

Keywords: kinetics, electrodeposition, tin-zinc alloy, alkaline electrolyte, diffusion, protective coatings

Процесс электрохимического формирования сплавов Sn-Zn представляет собой эффективный способ создания слоев с повышенной стойкостью к коррозии и минимальным воздействием на окружающую среду, служа альтернативой вредным покрытиям на базе кадмия или хрома [1]. Необходимость изучения динамики этого метода обусловлена требованиями к надежным технологиям для отраслей, таких как автомобилестроение, авиация и электроника. Одновременное выделение Sn и Zn затруднено из-за различий в их электрохимических свойствах, конкуренции с эволюцией водорода и зависимостью от состава раствора [2]. В растворах щелочного типа, включающих станнаты и цинкаты, удается получать сплавы с уровнем Zn до 70–80%, которые превосходят аналоги из кислотных сред по защитным качествам [3]. Вещества-добавки, включая цитраты и поверхностно-активные агенты, уменьшают поляризацию и повышают характеристики покрытий [4]. Задача исследования — анализ динамики нанесения Sn-Zn из щелочного раствора для выявления ограничивающих этапов и корректировки параметров процесса.

Опытные работы выполнялись в ячейке с тремя электродами ЯСЭ-2, где рабочим элементом служил медный диск (площадь 0,196 см²), электродом сравнения — насыщенный Ag/AgCl, а вспомогательным — платиновая сетка. Состав раствора: Na₂SnO₃ (0,15 моль/л), ZnO (0,06 моль/л), NaOH (100 г/л), цитрат натрия (12,5 г/л) и лаурилсульфат натрия (1 г/л) при pH 11,0–11,5 и нагреве до 40–45 °С [3]. Кривые поляризации регистрировались на приборе Р-40Х при скоростях сканирования 1–100 мВ/с в интервале –0,9...–2,4 В (отн. Ag/AgCl). При работе с вращающимся дисковым электродом (ВДЭ) применялись обороты 100–1600 об/мин. Параметры динамики оценивались по Тафелю и Кутецкому-Левичу [5]. Активационная энергия определялась через зависимость тока от температуры по Аррениусу при постоянных потенциалах [4].

Кривые парциального осаждения демонстрируют, что в совместном режиме Zn проявляет деполяризацию, активируясь при –1,10 В вместо –1,20 В, в то время как Sn ограничивается предельным током при –1,40 В, что говорит о диффузионных барьерах [1]. Химическая структура слоя меняется с потенциалом: при –1,45 В доля Zn равна 55%, а при –1,55 В — 74% (табл. 1).

Таблица 1 – Химический состав покрытия Zn-Sn при различных потенциалах электрода

| Потенциал (В, с.в.э.) | Содержание Sn (%) | Содержание Zn (%) |
|-----------------------|-------------------|-------------------|
| –1,10 | 99 | 1 |
| –1,20 | 94 | 6 |
| –1,30 | 80 | 20 |
| –1,40 | 58 | 42 |
| –1,45 | 45 | 55 |
| –1,50 | 35 | 65 |
| –1,55 | 26 | 74 |

Потенциодинамические зависимости при скоростях 1–100 мВ/с отражают усиление тока с ростом скорости сканирования за счет переходных явлений, включая зарядку двойного слоя [2]. По Тафелю получен коэффициент $\alpha \approx 0,42$ и $i_0 \approx 1,2 \times 10^{-3}$ А/см². Температурный анализ (10–60 °С) выделил два участка: до –1,2 В – медленное осаждение Sn; ниже –1,2 В – резкий подъем тока, благодаря Zn и водороду. Активационная энергия падает от –1,1 В к –1,4 В (табл. 2), подтверждая доминирование диффузии [5].

Таблица 2 – Значения энергии активации для процесса электроосаждения сплава олово-цинк

| Потенциал (В, с.в.э.) | Энергия активации, E _a (кДж/моль) |
|-----------------------|--|
| –1,1 | 18,73 |
| –1,2 | 16,01 |
| –1,3 | 14,97 |
| –1,4 | 14,42 |

С использованием ВДЭ отмечено повышение предельного тока при ускорении вращения, с горизонтальным участком в $-1,6...-1,8$ В, типичным для диффузионного режима. График $1/i$ vs $1/\omega$ прямолинеен ($R^2 \approx 0,999$), указывая на смешанный контроль. Коэффициенты $D_{Sn} \approx 1,77 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ и $D_{Zn} \approx 1,97 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ меньше стандартных для свободных ионов вследствие комплексообразования (станнаты, цинкаты) и влияния добавок [3]. Более высокие обороты увеличивают долю Zn, благодаря оптимизации переноса массы [4].

Анализ подтвердил комбинированный диффузионно-кинетический характер нанесения Sn-Zn, с облегчением осаждения Zn и ограничениями для Sn. Водородная реакция усиливается ниже $-1,8$ В, снижая выход по току. Эти выводы способствуют корректировке режимов для слоев с заданным составом и усиленной защитой от коррозии. Будущие направления — оценка инновационных добавок для роста диффузии и подавления водорода [6].

Литература

1. Maniam, K. K. Corrosion performance of electrodeposited zinc and zinc-alloy coatings in marine environment / K. K. Maniam, S. Paul //Corrosion and Materials Degradation. – 2021. – Т. 2. – №. 2. – С. 163-189.
2. Jyotheender, K. S. Influence of surfactant polarity on the evolution of micro-texture, grain boundary constitution and corrosion behavior of electrodeposited Zn coatings / K. S. Jyotheender, M. K. P. Kumar, C. Srivastava //Surface and Coatings Technology. – 2021. – Т. 423. – С. 127594.
3. Янгуразова, А. З. К вопросу о поиске альтернативы кадмиевому покрытию / А. З. Янгуразова, С. Ю. Киреев // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35, № 5(240). – С. 34-35.
4. Kireev, S. Y. Electrodeposition of zinc plating from zincate electrolyte using galvanostatic mode of pulse electrolysis / S. Y. Kireev, A. Z. Yangurazova, S. N. Kireeva. //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2020. – Т. 862. – №. 6. – С. 062024.
5. Electroplating of Indium-Cadmium and Tin-Cadmium Alloy Coatings / Kireev S. Y. [et al.] // Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2022. – Т. 1049. – С. 124-129.
6. Перельгин, Ю. П. Электролитическое осаждение сплава олово-цинк из кислого лактатного электролита / Ю. П. Перельгин, С. Ю. Киреев, А. Ю. Киреев //Гальванотехника и обработка поверхности. – 2008. – Т. 16. – №. 2. – С. 12-13.

УДК 546.72:546.41:541.138

ОБЗОР ТЕХНОЛОГИЙ СИНТЕЗА ФЕРРАТА БАРИЯ

¹Киреев С.Ю., ²Штепа В.Н., ²Шинкевич К.С., ¹Крылов В.А., ¹Камардина Н.В.,
¹Маркина М.А., ¹Балыбердин А.С.

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждения высшего образования «Пензенский государственный университет», г. Пенза, Россия

²Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск, Республика Беларусь

Аннотация. В статье проанализированы современные методы синтеза феррата бария, включая химический, термический и электрохимический подходы. Для каждого метода описаны преимущества и ограничения на основе литературных данных и практических наблюдений. Особое внимание уделено электрохимическому синтезу как перспективному способу получения стабильных солей Fe(VI). Приведены результаты экспериментов авторов по оптимизации электрохимического процесса, показавшие выход BaFeO₄ до 75–80% при использовании железных анодов в щелочной среде. Метод сочетает простоту, низкую стоимость и экологичность, с потенциалом для применения в энергетике и водоочистке.

Ключевые слова: феррат бария, синтез BaFeO₄, электрохимический метод, химический синтез, термический синтез, преимущества и недостатки, Fe(VI), эффективность.

REVIEW OF TECHNOLOGIES FOR THE SYNTHESIS OF BARIUM FERRATE

¹Kireev S.Yu, ²Shtepa V.N., ²Shinkievich K.S., ¹Krylov V.A., ¹Kamardina N.V.,
¹Markina M.A., ¹Balyberdin A.S.

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Penza State University», Penza, Russia

² Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

Abstract. The article analyzes modern methods of barium ferrate (BaFeO₄) synthesis, including chemical, thermal, and electrochemical approaches. The advantages and limitations of each method are described based on literature data and practical observations. Special attention is given to electrochemical synthesis as a promising method for obtaining stable Fe(VI) salts. The article presents the results of the authors' experiments on optimizing the electrochemical process, which showed a BaFeO₄ yield of up to 75-80% using iron anodes in an alkaline environment. The method combines simplicity, low cost, and environmental friendliness, with potential for application in power generation and water treatment.

Keywords: barium ferrate, BaFeO₄ synthesis, electrochemical method, chemical synthesis, thermal synthesis, advantages and disadvantages, Fe(VI), efficiency

Феррат бария (BaFeO₄) — это редкое соединение, где железо находится в степени окисления +6, что придает ему уникальные свойства как сильного окислителя. В отличие от более распространенных ферратов калия или натрия, BaFeO₄ отличается повышенной стабильностью в твердом состоянии, что делает его полезным для создания "супер-железных" батарей, микроволновых поглотителей и реагентов для окислительной очистки воды [1]. Интерес к этому материалу вырос в последние годы из-за поиска альтернатив традиционным окислителям, таким как перманганат калия, которые часто токсичны или нестабильны. Однако синтез BaFeO₄ остается сложной задачей: требуется контроль окисления железа до высокой валентности без побочных продуктов. В статье рассмотрены основные методы синтеза, опираясь на опыт лабораторий, и приведены данные из работ авторов по электрохимическому подходу, который кажется наиболее практичным для масштабирования.

Обзор технологий синтеза феррата бария

Синтез BaFeO_4 может осуществляться химическим, термическим или электрохимическим путем. Каждый метод имеет свои особенности, связанные с условиями реакции, выходом продукта и применимостью. Ниже они разобраны, основываясь на реальных примерах из практики.

1. Химический синтез. Этот подход включает окисление соединений железа(III) сильными окислителями, такими как гипохлорит в щелочной среде, с последующим осаждением бариевой соли [2]. Например, реакция $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с NaOCl в присутствии $\text{Ba}(\text{OH})_2$ приводит к образованию BaFeO_4 . Преимущества: простота оборудования (не нужны специальные реакторы), возможность проведения при комнатной температуре, высокий выход (до 90% в оптимизированных условиях). В лабораторных тестах наблюдалось, как метод позволяет быстро получить чистый продукт без сложной очистки. Недостатки: использование токсичных реагентов (хлорсодержащих), риск образования побочных продуктов (хлоратов), низкая стабильность промежуточных веществ и необходимость в инертной атмосфере для предотвращения разложения $\text{Fe}(\text{VI})$. Кроме того, метод энергозатратен на стадии осаждения и фильтрации.

2. Термический синтез. Здесь BaFeO_4 получают нагреванием смеси оксидов бария и железа в кислородной атмосфере при высоких температурах (800–1000°C) [3]. Преимущества: отсутствие жидких реагентов, что упрощает процесс и снижает отходы; возможность синтеза в твердой фазе с хорошей кристаллической структурой, подходящей для магнитных материалов. В экспериментах авторов термический метод дал стабильные образцы для тестирования в батареях. Недостатки: высокие энергозатраты на нагрев, риск неполного окисления железа (выход 60–80%), необходимость в специальных печах и контроль атмосферы для избежания примесей. Метод не подходит для лабораторного масштаба из-за опасности перегрева и низкой скорости реакции.

3. Электрохимический синтез. Анодное окисление железа в щелочном электролите (NaOH или KOH) с добавлением солей бария позволяет получать BaFeO_4 *in situ* [4]. Преимущества: экологичность (без хлорсодержащих окислителей), контроль процесса через ток и напряжение, возможность синтеза в твердой или жидкой фазе при комнатной температуре. В практике это удобно для интеграции с водоочисткой — феррат генерируется прямо в реакторе. Минусы: пассивация анодов, требующая специальных материалов (например, железная стружка для равномерного растворения), энергозатраты (2–10 кВт·ч/кг) и нестабильность продукта в воде без стабилизаторов. Однако, по сравнению с другими методами, электрохимика позволяет легко масштабировать.

В целом, выбор метода зависит от цели: химический для быстрого синтеза, термический для твердых материалов, электрохимический для экологических приложений. Главная проблема — стабильность BaFeO_4 , которая требует инертной среды.

Электрохимический синтез феррата бария как перспективный метод.

Электрохимия выделяется за счет прямого окисления: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe(VI)}$ на аноде в Ba(OH)_2 -растворе. Авторы адаптировали лабораторный реактор с железным анодом (стружка Ст3), катодом из стали и мембраной для разделения камер. Условия: pH 12–13, ток 5–15 мА/см², температура 25–30°C. Выход достиг 75–80%, что лучше химического метода в тестах авторов [4].

Результаты: при токе 10 мА/см² концентрация Fe(VI) — 20–30 мг/л, стабильность продукта — до 30 мин в щелочной среде. Для очистки стоков BaFeO_4 удалял красители на 90–95%, металлы на 85%. Анод из стружки снизил стоимость на 80%, энергия — 3–5 кВт·ч/кг. Ограничения: замена мембраны и контроль pH.

Таким образом, синтез BaFeO_4 — ключ к новым материалам, и электрохимия предлагает баланс между эффективностью и безопасностью. Данные авторов подтверждают его потенциал для батарей и очистки.

Литература

1. Актуальные проблемы химии и химической технологии: сб. статей. / Сафаров, А.М. (ред.). - Душанбе: АМИТ, 2024. 250 с.
2. Rapid chemical synthesis of the barium ferrate super-iron Fe (VI) compound BaFeO_4 / Licht, S. et al. // Journal of Power Sources. - 2002. Vol. 109, - No. 1. - P. 80–85.
3. Delaude, L. Novel Oxidizing Reagent Based on Potassium Ferrate(VI) / L. Delaude, P. Laszlo // Journal of Organic Chemistry.- 1996. Vol. 61, - No. 18. - P. 6360–6370.
4. Alsheyab, M. On-line production of ferrate with an electrochemical method and its potential application for wastewater treatment – A review / M. Alsheyab, J.Q. Jiang // Journal of Environmental Management. - 2009. Vol. 90 - No. 3. - P. 1350–1356.
5. Sharma, V.K. Ferrate(VI) and ferrate(V) oxidation of organic compounds: Kinetics and mechanism // Coordination Chemistry Reviews. - 2013. Vol. 257, - No. 2. - P. 495–510.
6. Electrochemical technologies for wastewater treatment and resource reclamation / Feng, Y. et al. // Environmental Science: Water Research & Technology. - 2016. - Vol. 2. - P. 800–831.
7. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review / Sirés, I. et al. // Environmental Science and Pollution Research. - 2014. - Vol. 21. - P. 8336–8367.
8. Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review / C.A. Martínez-Huitle, [et al.] // Chemical Reviews. - 2015.- Vol. 115 - No. 24. - P. 13362–13407.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ ОЛОВО-ЦИНК В РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Киреев С.Ю., Янгуразова А.З., Киреева С.Н., Балыбердин А.С.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждения высшего образования «Пензенский государственный университет», г. Пенза, Россия

Аннотация. В работе рассмотрены результаты исследования электроосаждения покрытий сплавом олово-цинк (Sn–Zn) из щелочного электролита в стационарном, униполярном, реверсивном и потенциостатическом режимах импульсного электролиза. Определены оптимальные параметры для достижения содержания цинка 20–30 мас.%, обеспечивающие высокую коррозионную стойкость (>1000 ч в солевом тумане), микротвердость 900–1100 МПа и низкую пористость (2–4%). Импульсные режимы превосходят стационарный по адгезии, паяемости и износостойкости. Разработанные технологии соответствуют требованиям RoHS/REACH и предназначены для замены токсичных Cd- и Pb-покрытий в микроэлектронике и авиации.

Ключевые слова: электроосаждение, сплав олово-цинк, импульсный электролиз, коррозионная стойкость, экологичные покрытия

ELECTRODEPOSITION OF TIN-ZINC ALLOY COATINGS IN VARIOUS ELECTROLYSIS MODES

Kireev S.Yu., Yangurazova A.Z., Kireeva S.N., Balyberdin A.S.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Penza State University», Penza, Russia

Abstract. The paper presents the results of studying the electrodeposition of tin-zinc (Sn–Zn) alloy coatings from an alkaline electrolyte in stationary, unipolar, reverse, and potentiostatic pulsed electrolysis modes. Optimal parameters were determined to achieve 20–30 wt.% zinc content, providing high corrosion resistance (>1000 h in salt spray), microhardness of 900–1100 MPa, and low porosity (2–4%). Pulsed modes outperform the stationary one in adhesion, solderability, and wear resistance. The developed technologies comply with RoHS/REACH requirements and are intended to replace toxic Cd- and Pb-coatings in microelectronics and aviation.

Keywords: electrodeposition, tin-zinc alloy, pulsed electrolysis, corrosion resistance, eco-friendly coatings

Гальванические покрытия сплавом олово-цинк (Sn–Zn) представляют собой перспективную экологичную альтернативу токсичным кадмиевым и свинцовым покрытиям, используемым для защиты металлических конструкций от коррозии в агрессивных средах [1]. В контексте директив RoHS и REACH, запрещающих применение Pb и Cd в электронике, Sn–Zn покрытия приобретают особую актуальность благодаря сочетанию коррозионной стойкости, паяемости и отсутствию вредных веществ [2]. Оптимальное содержание цинка в сплаве (20–30 мас.%) обеспечивает анодную защиту подложки за счет Zn и барьерные свойства за счет Sn, что подтверждено исследованиями [3].

Традиционный стационарный электролиз из щелочных электролитов на основе Na_2SnO_3 и ZnO сталкивается с проблемами: низкий выход по току (50–60%), высокая пористость (10–15%) и неоднородная микроструктура из-за диффузионных ограничений и выделения водорода [4]. Импульсные режимы (униполярный, реверсивный, потенциостатический) позволяют преодолеть эти недостатки, улучшая массоперенос, снижая внутренние напряжения и формируя мелкокристаллическую структуру [5]. В униполярном режиме паузы между импульсами (скважность 1–5) повышают выход по току на 15–20%, в реверсивном – анодные фазы выравнивают поверхность, уменьшая пористость на 30%, а потенциостатический контроль потенциала обеспечивает точное соосаждение металлов для заданного состава [6].

Цель работы – сравнительный анализ режимов электроосаждения Sn–Zn покрытий и оценка их функциональных свойств для промышленного применения.

Материалы и методы. Электролит готовили на основе Na_2SnO_3 (0,14–0,16 моль/л), ZnO (0,05–0,07 моль/л), NaOH (90–110 г/л), цитрата натрия (10–15 г/л) и лаурилсульфата натрия (0,8–1,2 г/л) при pH 11,0–11,5 и температуре 40–45°C. Осаждение проводили на стальных (Ст3) и медных (М00) подложках (20×40 мм) с использованием потенциостата-гальваностата Р-40Х.

Режимы:

- Стационарный: плотность тока 1,0 А/дм².
- Униполярный: импульс 5 мс (1,5 А/дм²), пауза 5 мс (скважность 1).
- Реверсивный: катодная фаза 5 мс (2,0 А/дм²), анодная 5 мс (0,5 А/дм²).
- Потенциостатический: нечетный импульс –1,4 В (0,1 с), четный +0,1 В (0,1 с).

Подготовка подложек включала шлифовку, обезжиривание в ацетоне и активацию в 10% HCl (30 с). Аноды – сплав Sn–Zn (80% Sn, 20% Zn). Толщина покрытий – 10–25 мкм. Состав определяли спектрофотометрией (дитизон, 535 нм) и йодометрией. Коррозионную стойкость оценивали в камере солевого тумана (5% NaCl , 35°C, 95% влажности) и 3,5% NaCl . Микротвердость – методом Виккерса (50 г, 15 с). Паяемость – углом смачивания припоем SAC305 (225°C). Пористость – подсчетом пор/см².

Во всех режимах достигнуто содержание Zn 20–30 мас.%, но импульсные обеспечивают более однородный состав по толщине. В стационарном режиме скорость осаждения 12 мкм/ч, выход по току 60–70%, но пористость 10–15% из-за непрерывного выделения H_2 . Униполярный режим повышает выход до 72% и скорость до 15 мкм/ч за счет улучшения диффузии в паузах, но пористость остается 7–12% [5].

Реверсивный режим минимизирует дефекты: анодные фазы удаляют водород и выравнивают рельеф, снижая пористость до 2–4% и внутренние напряжения до 50–80 МПа.

Выход по току 68%, скорость 14 мкм/ч. Потенциостатический режим оптимален для контроля: фиксированный потенциал –1,4 В обеспечивает соосаждение с 30% Zn, выход 75–80%, пористость 2–3%, скорость 12–18 мкм/ч [6]. Добавки (цитрат и лаурилсульфат) стабилизируют электролит, улучшая морфологию.

Сравнение свойств представлено в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнительные характеристики Sn–Zn покрытий в различных режимах

| Свойство | Стационарный | Униполярный | Реверсивный | Потенциостатический |
|-----------------------------------|--------------|-------------|-------------|---------------------|
| Выход по току, % | 60–70 | 72 | 68 | 75–80 |
| Пористость, % | 10–15 | 7–12 | 2–4 | 2–3 |
| Микротвердость, МПа | 800–900 | 950–1050 | 900–1000 | 1000–1100 |
| Внутренние напряжения, МПа | 100–150 | 120–150 | 50–80 | 20–40 |
| Угол смачивания, ° | 20–30 | 15–25 | 12–18 | 10–15 |
| Коррозионная стойкость (туман), ч | 500–700 | 600–800 | 800–1000 | >1000 |

Импульсные режимы повышают микротвердость на 15–25% за счет нанокристаллической структуры (размер зерен 50–100 нм), а коррозионную стойкость – в 1,5–2 раза благодаря барьерному эффекту и катодной защите Zn [3]. Паяемость улучшается из-за низкой шероховатости (Ra 0,2–0,5 мкм). В реверсивном и потенциостатическом режимах адгезия к подложке >10 МПа, износостойкость $1\text{--}3 \times 10^{-5}$ мм³/(Н·м), что превосходит Sn–Pb аналоги [4].

Полученные покрытия демонстрируют превосходство над традиционными: в солевом тумане >1000 ч против 600–800 ч для Sn–Pb. Это делает их подходящими для морской электроники и авиации [2].

Исследование показало, что импульсные режимы электроосаждения Sn–Zn покрытий из щелочного электролита обеспечивают оптимальные свойства: высокую коррозионную стойкость, низкую пористость и улучшенную паяемость. Реверсивный и потенциостатический режимы рекомендованы для промышленного применения как экологичные альтернативы токсичным покрытиям. Дальнейшие работы – по легированию (Ni, Co) для повышения термоцикличности.

Литература

1. Electrodeposition, characterization and corrosion behaviour of tin–20 wt.% zinc coatings electroplated from a non-cyanide alkaline bath / Dubent, S. [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2010. – Vol. 120, № 2–3. – P. 371–380.
2. Beyond RoHS and REACH: Relevant CMR Substances in Electronic Products / Joscha, B. et al. // Electronics Goes Green 2024+(EGG). – IEEE. – 2024. – P. 1–5.
3. Электроосаждение и свойства гальванических покрытий сплавом олово-цинк из щелочного электролита / Киреев, С.Ю. [и др.] // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2025. – Т. 33, № 1. – С. 45–56.
4. Influence of applied potential on tin content in electrodeposition of Zn–Sn alloy coatings and its effect on corrosion protection / Benidir, S. [et al.] // Inorganic and Nano-Metal Chemistry. – 2022. – Vol. 52, № 7. – P. 899–909.
5. Импульсные гальваностатические режимы электролиза для повышения коррозионной стойкости экологичных покрытий на основе сплава олово-цинк / Киреев, С.Ю. и др. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2025. – Т. 33, № 2. – С. 112–120.
6. Потенциостатический режим импульсного электролиза для формирования гальванических покрытий сплавом олово-цинк с содержанием цинка 30% / Киреев, С.Ю. и др. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2025. – Т. 33, № 3. – С. 78–85.
7. Maniam, K.K. Corrosion performance of electrodeposited zinc and zinc-alloy coatings in marine environment / K.K. Maniam, S. Paul // Corrosion and Materials Degradation. – 2021. – Vol. 2, № 2. – P. 163–189.

УДК 621.357.7

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ КОБАЛЬТ-КАРБИД ВОЛЬФРАМА И НИКЕЛЬ-КАРБИД ВОЛЬФРАМА В РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Киреев С.Ю., Киреева С.Н., Синенкова С.Р., Балыбердин А.С.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждения высшего образования «Пензенский государственный университет», г. Пенза, Россия

Аннотация. В работе рассмотрены технологии электроосаждения композиционных покрытий Co-WC и Ni-WC в постоянном и импульсном режимах электролиза. Оптимизированы составы электролитов и параметры процесса для достижения высокой твердости, износостойкости и адгезии покрытий. Сравнительный анализ свойств показал преимущества Ni-WC по коррозионной стойкости и экологичности, а Co-WC – по микротвердости. Полученные покрытия перспективны для авиационной и космической техники.

Ключевые слова: композиционные покрытия, электроосаждение, карбид вольфрама, импульсный электролиз, износостойкость

ELECTRODEPOSITION OF COBALT-TUNGSTEN CARBIDE AND NICKEL-TUNGSTEN CARBIDE COMPOSITE COATINGS IN VARIOUS ELECTROLYSIS MODES

Kireev S. Yu., Kireeva S. N., Sinenkova S. R., Balyberdin A. S.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Penza State University»,
Penza, Russia

Abstract. The paper considers the technologies of electrodeposition of Co-WC and Ni-WC composite coatings in constant and pulse electrolysis modes. Electrolyte compositions and process parameters were optimized to achieve high hardness, wear resistance, and adhesion of coatings. Comparative analysis of properties showed the advantages of Ni-WC in corrosion resistance and environmental safety, and Co-WC in microhardness. The obtained coatings are promising for aerospace applications.

Keywords: composite coatings, electrodeposition, tungsten carbide, pulse electrolysis, wear resistance

Композиционные гальванические покрытия на основе карбида вольфрама (WC) в металлической матрице кобальта (Co-WC) или никеля (Ni-WC) широко применяются для повышения износостойкости и коррозионной стойкости деталей авиационной и космической техники [1]. Традиционные покрытия Co-WC обеспечивают высокую твердость (до 11 ГПа) и термическую стабильность до 800°C, но их использование ограничено экологическими рисками из-за токсичности кобальта и ценовыми колебаниями сырья [2]. Альтернативой служат Ni-WC покрытия, обладающие сопоставимыми механическими свойствами, лучшей коррозионной стойкостью в нейтральных средах и меньшей токсичностью [3].

Ключевым фактором качества покрытий является режим электролиза: постоянный ток обеспечивает стабильность, но приводит к высоким внутренним напряжениям, в то время как импульсный режим (с паузами) улучшает равномерность распределения частиц WC (размер 1–2 мкм) и снижает напряжения до 90 МПа [4]. Целью работы является сравнение технологий электроосаждения Co-WC и Ni-WC в различных режимах для оптимизации свойств покрытий.

Электролиты для Co-WC готовили на основе гексагидрата хлорида кобальта (II) 35–40 г/л, хлорида аммония 100–150 г/л, уротропина 45–55 г/л, порошка WC 5–20 г/л, pH 6,5–6,8. Для Ni-WC использовали тетрагидрат ацетата никеля 185 г/л, гексагидрат хлорида никеля 24 г/л, сахарин 0,3 г/л, WC 5–25 г/л, pH 4,5. Подложки – сталь 20 (50×25×1 мм), подготовка по ГОСТ 9.305-84: шлифовка, обезжиривание, травление в 10% H₂SO₄.

Осаждение проводили на потенциостате-гальваностате «Р-40Х» в постоянном режиме (плотность тока 3,5–4,5 А/дм², T=18–25°C, перемешивание 300–600 об/мин) и импульсном (плотность 4–10 А/дм², импульс 5–10 мс, пауза 5–10 мс, скважность 2). Аноды – графит или растворимые (Co или Ni).

Свойства оценивали: микротвердость по ГОСТ 9450-76 (ПМТ-3М, 0,5 Н); износостойкость по ASTM G99 (нагрузка 1 Н, индентор 1 мм); адгезию по ГОСТ 9.302-88 (сетка царапин); внутренние напряжения методом гибкого катода. Коррозионную стойкость – погружением в 3,5% NaCl (240 ч).

В постоянном режиме для Co-WC оптимальными оказались параметры: плотность тока 3,5 А/дм², T=22°C, WC 5 г/л, что дало катодный выход 45%, содержание WC 8–18 мас.%,

микротвердость 5,3–7,4 ГПа, износостойкость 3450–5500 ДВПД/мкм (двойных возвратно-поступательных движений). При увеличении WC до 20 г/л твердость выросла на 40%, но адгезия снизилась из-за агломерации частиц [5].

Импульсный режим для Co-WC (плотность 7–10 А/дм², импульс 10 мс, пауза 10 мс) повысил скорость осаждения в 1,5 раза (до 240 мкм/ч), катодный выход до 67%, содержание WC до 21 мас.%, микротвердость до 11,2 ГПа, износостойкость до 5760 ДВПД/мкм. Внутренние напряжения не превысили 80 МПа, что минимизировало трещинообразование [6].

Для Ni-WC в постоянном режиме (плотность 4 А/дм², T=20°C, сахарин 0,3 г/л) катодный выход достиг 96,4%, содержание WC 20,3–24,5 мас.%, микротвердость 8,2–9,5 ГПа, коэффициент износа $2,8\text{--}3,8 \times 10^{-5}$ мм³/Н·м. Импульсный режим (импульс 5 мс, скважность 2) улучшил равномерность распределения WC, снизив напряжения до 90 МПа и повысив коррозионную стойкость (без повреждений после 240 ч в NaCl) [3].

Сравнение свойств представлено в таблице.

Таблица – Сравнение свойств покрытий Co-WC и Ni-WC

| Параметр | Co-WC (постоянный режим) | Co-WC (импульсный режим) | Ni-WC (постоянный режим) | Ni-WC (импульсный режим) |
|--|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Содержание WC, мас.% | 8–18 | 10–21 | 20,3–24,5 | 20–25 |
| Микротвердость, ГПа | 5,3–7,4 | 6,0–11,2 | 8,2–9,5 | 8,5–9,8 |
| Коэффициент износа, $\times 10^{-5}$ мм ³ /Н·м | 3,5–2,0 | 2,4–1,7 | 3,8–2,8 | 3,0–2,5 |
| Внутренние напряжения, МПа | 120–150 | 60–80 | 150–100 | 90–70 |
| Коррозионная стойкость (240 ч в 3,5% NaCl) | Умеренная (точечная коррозия) | Умеренная | Высокая (без повреждений) | Высокая |

Из таблицы видно, что импульсный режим для обеих систем повышает твердость и износостойкость на 20–40%, снижая напряжения. Ni-WC превосходит Co-WC по коррозионной стойкости (в 1,5–2 раза выше по времени до повреждений) и экологичности (отсутствие Co), но уступает в термической стабильности (до 600°C против 800°C) [7]. Адгезия всех покрытий соответствует ГОСТ (0% отслоений по сетке царапин).

Разработанные режимы электроосаждения позволяют получать Co-WC и Ni-WC покрытия с оптимальными свойствами для аэрокосмической техники. Импульсный электролиз предпочтителен для повышения качества, особенно для Ni-WC как экологичной альтернативы. Дальнейшие исследования – влияние добавок на термическую стабильность.

Литература

1. Critical raw materials saving by protective coatings under extreme conditions: A review of last trends in alloys and coatings for aerospace engine applications / Grilli, M.L. [et al.] // Materials. - 2021. - Vol. 14. - No. 7. - P. 1656.
2. Pitron, G. The Geopolitics of the rare-metals race // The Washington Quarterly. - 2022. - Vol. 45. - No. 1. - P. 135–150.
3. Патент № 2788791 С1 Российская Федерация, МПК C23C 4/10, B23K 9/04. Износостойкое покрытие на основе карбида вольфрама и способ его получения : № 2021135278 : заявл. 01.12.2021 : опубл. 24.01.2023 / А. Е. Зверовщиков, С. А. Нестеров, С. Ю. Киреев, М. И. Артемьев ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Пензенский государственный университет"
4. Electrodeposition, microstructure and property of Co–WC composite coatings / Zhang, Y.G. [et al.] // Materials Research Express. - 2020. - Vol. 6. - No. 12. - P. 126438.
5. Патент № 2796775 С1 Российская Федерация, МПК C25D 15/00. Способ нанесения композиционного электрохимического покрытия кобальт-карбид вольфрама : № 2023103144 : заявл. 13.02.2023 : опубл. 29.05.2023 / С. Ю. Киреев, С. Р. Синенкова, С. Н. Киреева [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Пензенский государственный университет".
6. Патент № 2818200 С1 Российская Федерация, МПК C25D 15/00, C25D 3/12. Способ получения покрытия кобальт-карбид вольфрама с использованием импульсного режима электролиза : № 2023130558 : заявл. 23.11.2023 : опубл. 25.04.2024 / С. Ю. Киреев, С. Р. Синенкова, С. Н. Киреева ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Пензенский государственный университет"
7. Electrodeposition and corrosion behavior of nano-structured Ni-WC and Ni-Co-WC composite coating / Elkhoshkhany, N. et al. // Journal of Alloys and Compounds. - 2017. - Vol. 695. - P. 1505–1514.

УДК 544.654.2

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА-СУСПЕНЗИИ, СПОСОБА ПЕРЕМЕШИВАНИЯ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Кобылко Д.А., Соловьева Н.Д.

Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

Аннотация. Исследовано влияние комбинированного способа перемешивания, состоящего из 5-10 минутного воздействия ультразвукового поля и последующего применения магнитной мешалки при наращивании требуемой толщины покрытия, на электрохимические характеристики процесса нанесения осадка, состав и защитную способность композиционного электрохимического покрытия (КЭП) на основе никеля.

Ключевые слова: Композиционное электрохимическое покрытие, ультразвук, выход по току, перенапряжение кристаллизации, коррозионная стойкость

INFLUENCE OF ELECTROLYTE SUSPENSION COMPOSITION AND MIXING METHOD ON THE PROPERTIES OF A NICKEL-BASED COMPOSITE ELECTROCHEMICAL COATING

Kobylko D.A., Solovyova N.D.

Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University
of Saratov, Engels, Russia

Abstract. The effect of a combined method of mixing, consisting of a 5-10 minute exposure to an ultrasonic field and the subsequent use of a magnetic stirrer when building up the required coating thickness, on the electrochemical characteristics of the deposition process, the composition and protective ability of a composite electrochemical coating based on nickel, has been investigated.

Keywords: Composite electrochemical coating, ultrasound, current efficiency, overvoltage of crystallization, corrosion resistance

Никелирование – один из широко используемых гальванотехнических процессов. Никель, нанесенный непосредственно на сталь, носит характер катодного покрытия и защищает изделие механическим путем. Пористость покрытия приводит к образованию коррозионных пар, в которых сталь является растворимым электродом. Изменение структуры покрытия и, соответственно, свойств можно достичь, вводя в никелевую матрицу дисперсную составляющую: оксиды, сульфиды, углеродные материалы [1,2]. Данное направление широко используется для модифицирования поверхности изделий. Существуют различные составы электролитов, используемые для нанесения никелевого покрытия и КЭП на его основе [1-3]. Однако остаётся ряд вопросов, направленных на повышение качества формирующихся покрытий, экологичности процесса, которые связаны с составом электролитов-суспензий, режимом электролиза. Актуальной задачей гальванотехники является разработка технологических параметров процесса, обеспечивающих повышение эксплуатационных характеристик при меньшей толщине покрытия.

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния состава электролита-суспензии, способа перемешивания, режимов осаждения на защитные свойства композиционных электрохимических покрытий (КЭП) на основе никеля.

Для повышения экологичности гальванического производства ведётся поиск соединений, обеспечивающих требуемые свойства получаемых покрытий, экономичность производства. Представляет интерес применение в составе электролита глицина, проявляющего буферные, комплексообразующие, поверхностно-активные и электропроводящие функции. Использовались электролиты, содержащие в своём составе сульфат и хлорид никеля, добавку борной кислоты или глицина (Gly) и дисперсную составляющую TiO_2 или Al_2O_3 . Толщина покрытия 10 и 15 мкм. Осаждение КЭП проводилось в гальваностатическом режиме на стальную подложку (Ст3) на потенциостате

P-30J. Изучалось воздействие ультразвукового поля (УЗ) на электрохимический процесс осаждения КЭП. Использовались комбинации способов перемешивания: на предварительно подготовленную стальную поверхность осаждалось КЭП из исследуемого электролита-суспензии в течение 5 (10) минут при использовании ультразвуковой установки ТУ1-720-0009-85 (УЗУ-0,25) (УЗ), а последующее наращивание покрытия до заданной толщины проводилось при перемешивании электролитной системы магнитной мешалкой.

Потенциал рабочего электрода измерялся относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Скорость коррозионного разрушения никелевых и композиционных покрытий оценивалась гравиметрически. Определение элементного состава ЕЭП проводилось методом рентгенофлуоресцентного анализа с помощью портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра Niton XL 3t (XRF Analyzer). Примеры гальваностатических кривых нанесения КЭП Ni-TiO₂ приведены на рисунке 1.

Установлено, что в присутствии дисперсной фазы наблюдается снижение перенапряжения кристаллизации процесса, изменение в величине поляризационной ёмкости электрода при наращивании толщины покрытия уже без УЗ воздействия (табл. 1), что вероятно связано с изменением энергетического состояния стальной поверхности при закреплении на ней оксидов под действием УЗ поля, с увеличением адсорбционного взаимодействия на границе раздела фаз. Таким образом УЗ воздействие оказывает влияние на кинетику осаждения КЭП.

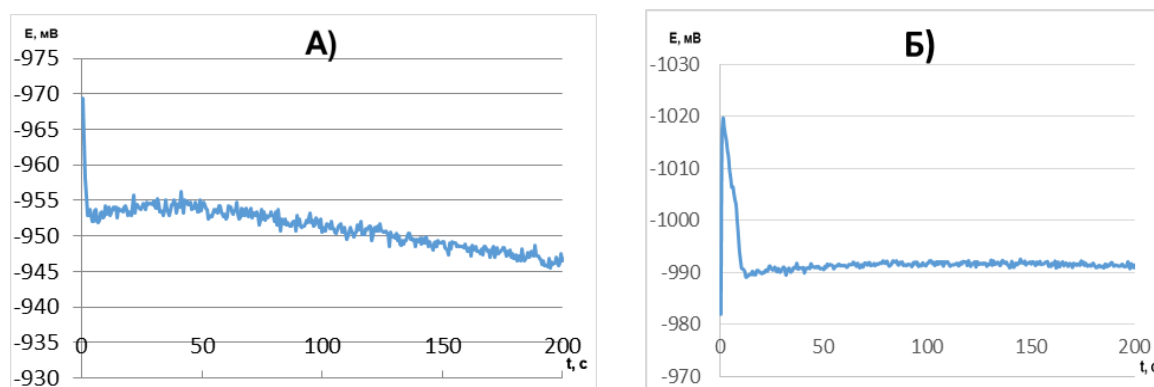


Рисунок 1 - E,t кривые электроосаждения КЭП Ni-TiO₂ из электролита-суспензии состава NiSO₄ 77,4 г/л, NiCl₂ 38,6 г/л, глицин (Gly) 37,5 г/л, TiO₂ 1,9 г/л при 7,5 мА/см² А) без воздействия УЗ; Б) предварительное осаждение при 5 минутном воздействии УЗ

Таблица 1 – Влияние состава электролитных систем, катодной плотности тока, режима перемешивания на перенапряжение ($\eta_{кр}$, мВ), поляризационную ёмкость ($\Delta C_{пол}$, Ф/см²) процесса нанесения КЭП

| Состав электролита-суспензии, г/л | Режим процесса | | $\Delta C_{пол}$, Ф/см ² | $\eta_{кр}$, мВ |
|---|--------------------------|----------------|--------------------------------------|------------------|
| | i , мА/см ² | УЗ воздействие | | |
| NiSO ₄ 77,4;NiCl ₂ 38,6;Gly 37,5. | 7,5 | Без УЗ | 0,0068 | 40 |
| NiSO ₄ 77,4;NiCl ₂ 38,6;Gly37,5; TiO ₂ 1,9. | 7,5 | Без УЗ | 0,0088 | 58 |
| | | 5 мин | 0,0072 | 27,2 |
| | | 10 мин | 0,0125 | 26 |
| NiSO ₄ 77,4;NiCl ₂ 38,6;Gly37,5; Al ₂ O ₃ 1,9. | 7,5 | Без УЗ | 0,0047 | 162 |
| | | 10 мин | 0,0076 | 17,3 |
| NiSO ₄ 77,4;NiCl ₂ 38,6;H ₃ BO ₃ 24,7: Al ₂ O ₃ 1,9. | 20 | Без УЗ | 0,0046 | 91,4 |
| | | 10 мин | 0,0045 | 60,1 |

Изменения в кинетике процесса, морфологии поверхности электрода после УЗ воздействия сказываются на выходе по току процесса, элементном составе покрытия, его защитной способности (табл. 2,3).

Таблица 2 – Влияние режима перемешивания на выход по току и состав КЭП при толщине осаждаемого покрытия (δ) 10 мкм

| № | Состав электролита-суспензии: г/л | Режим осаждения КЭП | | | Вт, % | Кол-во Ti, % |
|---|--|-----------------------|--------------------|-------------------|-------|--------------|
| | | i, мА/см ² | Перемешивание, мин | | | |
| | | | УЗ | Магнитная мешалка | | |
| 1 | NiSO ₄ 77,4; NiCl ₂ 38,6; Gly37,5. | 7,5 | - | 99,6 | 84,0 | - |
| 2 | NiSO ₄ 77,4; NiCl ₂ 38,6; Gly 37,5; TiO ₂ 1,9. | 7,5 | 5 | 94,6 | 81 | 1,143 |
| | | 7,5 | 10 | 89,6 | 89 | 1,61 |

Таблица 3 – Влияние режима перемешивания на защитную способность электроосаждаемого КЭП

| Состав электролита-суспензии, г/л | Перемешивание, мин | | $K_{масс}$, г/(ч·см ²) | |
|---|--------------------|-------------------|-------------------------------------|----------------------|
| | УЗ | Магнитная мешалка | $\delta = 10$ мкм | $\delta = 15$ мкм |
| NiSO ₄ 77,4; NiCl ₂ 38,6; Gly37,5; TiO ₂ 1,9. | 5 | 95/144 | $1,88 \cdot 10^{-5}$ | $2,22 \cdot 10^{-5}$ |
| | 10 | 90/139 | $4,44 \cdot 10^{-5}$ | $4,79 \cdot 10^{-5}$ |

Как следует из полученных данных, выход по току незначительно возрастает при использовании ультразвуковой обработки и увеличении её длительности. Связь выхода по току КЭП с количеством включённого диоксида титана неоднозначна. Можно предположить, что наличие дисперсной фазы на поверхности электрода увеличивает скорость электровосстановления ионов никеля. Показано, что с увеличением толщины покрытия и снижением времени УЗ обработки, количество дисперсной фазы в составе осадка возрастает. Большее содержание диоксида титана обеспечивает большую защитную способность покрытия. Массовый показатель коррозии для КЭП, полученного без УЗ воздействия из электролита исследуемого состава и катодной плотности тока $7,5 \text{ мА/см}^2$ составляет: $7,15 \cdot 10^{-5} \text{ г/}(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$.

Таким образом, установлено, что применение кратковременного ультразвукового воздействия на электрохимическую систему при нанесении КЭП способствует повышению защитной способности покрытия.

Литература

1. Сайфуллин, Р.С. Композиционные электрохимические покрытия. Современные исследования казанских химиков [Текст] / Р.С. Сайфуллин, И.А. Абдуллин // Российский химический журнал ЖРХО им. Д.И. Менделеева. – 1999. – №3-4. – С. 63 – 67.
2. Целуйкин, В.Н. Композиционные покрытия, модифицированные наночастицами: структура и свойства [Текст] / В.Н. Целуйкин // Российские нанотехнологии. – 2014. – Т.9, №1-2. С. 25-35.
3. Кобылко, Д.А. Электроосаждение КЭП на основе никеля с оксидом алюминия /Кобылко Д.А., Ялымова Т.Ю., Соловьёва Н.Д. // Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии : материалы I Всероссийской научной конференции с международным участием, Казань. 20-23 ноября 2023 г. - Казань : Изд-во КНИТУ, 2024. - С. 48-49.

УДК 544.654

ИНДУЦИРОВАННОЕ СООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕН ИЗ КИСЛОГО СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

¹Мурыгина Е.Р., ²Кондрашов С. Г., ¹Соловьёва Н.Д.

¹Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Саратов, Россия

Аннотация. Обоснованы состав электролита и катодная плотность тока индуцированного соосаждения сплава никель-молибден. Установлено, что меньшая пористость покрытия и большая его коррозионная стойкость наблюдается при содержании Na_2MoO_4 в составе

электролита 0,075M и катодных плотностях тока 45-50 мА/см².

Ключевые слова: индуцированное соосаждение, плотность тока, состав осадка, коррозионная стойкость, пористость

INDUCED DEPOSITION OF NICKEL-MOLYBDENUM ALLOY FROM ACIDIC SULFATE-CHLORIDE ELECTROLYTE

¹Murygina E.R., ²Kondrashov S.G., ¹Solov'eva N.D.

¹Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University
of Saratov, Engels, Russia

²Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia

Abstract. The composition of the electrolyte and the cathode current density of the induced co-deposition of the nickel-molybdenum alloy are substantiated. It was found that the lower porosity of the coating and its greater corrosion resistance are observed with a Na₂MoO₄ content of 0.075M in the electrolyte and cathode current densities of 45-50 mA/cm².

Keywords: induced co-deposition, current density, sediment composition, corrosion resistance, porosity

Индуктированное соосаждение сплавов на основе металлов группы железа с тугоплавкими металлами, в частности с молибденом, для получения покрытий с широким спектром функциональных свойств является актуальным направлением гальванотехники.

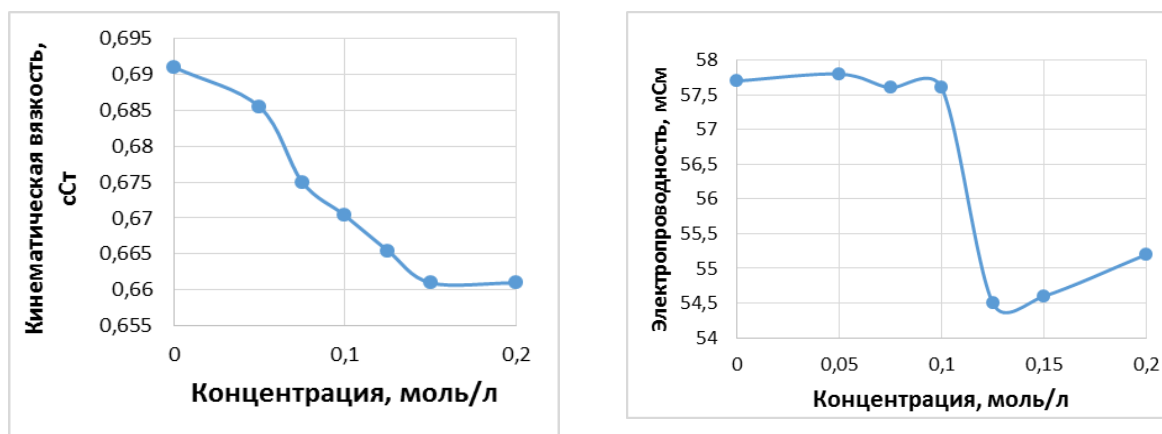
Цель настоящей работы состояла в обосновании состава электролита, режима индуктированного соосаждения сплава никель-молибден для получения защитного покрытия.

При электроосаждении сплава применялся сульфатно-хлоридный электролит никелирования с добавлением молибдата натрия и лимонной кислоты [1]. Для приготовления растворов электролитов применялись реактивы квалификации «ч.д.а.». Составы электролитов: NiSO₄ 0.5M, NiCl₂ 0.3M, H₃BO₃ 0.1M, C₆H₈O₇ 0.1M, Na₂MoO₄ XМ, где X от 0 до 0.2.

В качестве катода использовались образцы, изготовленные из стали марки Ст3 ГОСТ 380-2005 с рабочей поверхностью 1см². Нерабочая поверхность покрывалась цапон лаком. Образцы предварительно обрабатывались непосредственно перед электроосаждением: обезжиривались в органическом растворителе и травились в 10% растворе соляной кислоты с промежуточными промывками в дистиллированной воде. Электроосаждение проводили при температуре (20±2)°C в гальваностатическом режиме в диапазоне плотностей тока от 30 до 50 мА/см² с помощью потенциостата Р-30J. Значения потенциалов электродов приведены относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. В качестве анода применялась пластина из никеля. В изучаемых растворах измерялись плотность (ρ), с помощью набора денсиметров марки «АОН-1», вязкость (ν), вискозиметром марки «ВПЖ-2», диаметр капилляра которого составляет 0,56 мм и электропроводность (σ) электролитов с помощью кондуктометра марки «Эксперт-2». Элементный состав полученного покрытия

анализировался с помощью оптико-эмиссионного спектрометра PMI-Master UVR, контроль пористости покрытия проводился в соответствии с ГОСТ 9.302-88. Защитная способность электроосажденного покрытия оценивалась с помощью массового показателя коррозии - $K_{\text{масс}}$ (ГОСТ 9.311-2021).

Состав формирующегося осадка, в частности содержание молибдена, зависит от концентрации компонентов в электролите. С целью выбора концентрации молибдата натрия изучались вязкость, плотность и электропроводность исследуемых растворов. Результаты измерений представлены на рисунке 1.



а)

б)

Рисунок 1 – Влияние концентрации молибдата натрия в изучаемых электролитах на а) кинематическую вязкость, б) электропроводность, температура электролита 21°C

Изменения, наблюдаемые в физико-химических свойствах электролитов, могут быть связаны с изменениями в структуре воды при растворении оксианионов молибдена, с процессами образования комплексов вводимых ионов с компонентами электролита. Исходя из полученных результатов, для электроосаждения сплава был выбран диапазон концентраций молибдата натрия от 0.075 до 0.125M.

Характер полученных E, t кривых соосаждения сплава из электролитов изучаемых составов (рис. 2) свидетельствует о пассивации поверхности электрода адсорбируемыми электроактивными компонентами электролита. Согласно исследованиям Павлова М.Р. [2] в кислых растворах образуются комплексные соединения молибдена с цитрат ионами, скорость разряда которых облегчена по сравнению с соединениями, образующимися в нейтральных и щелочных средах.

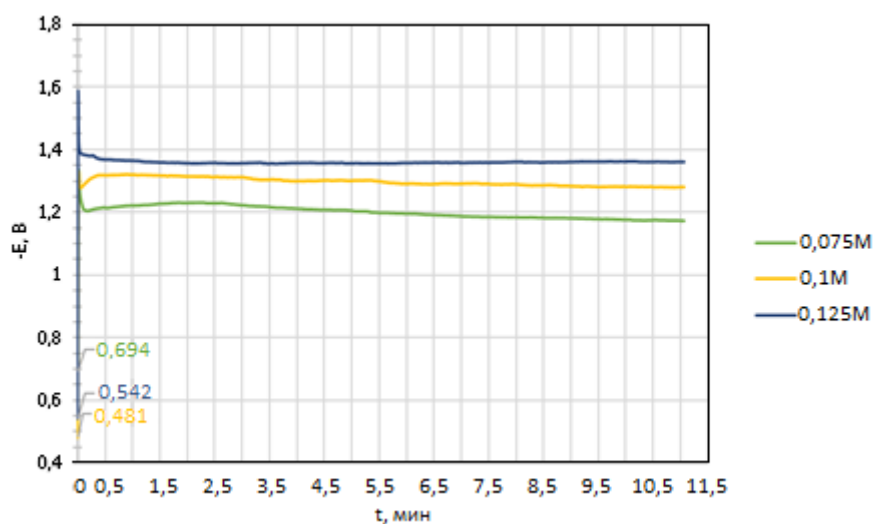


Рисунок 2 – E,t кривые осаждения сплава Ni-Mo на стальную основу при плотности тока 45 мА/см² из электролита изучаемого состава с концентрацией молибдата натрия: 0,075M, 0,1M, 0,125M

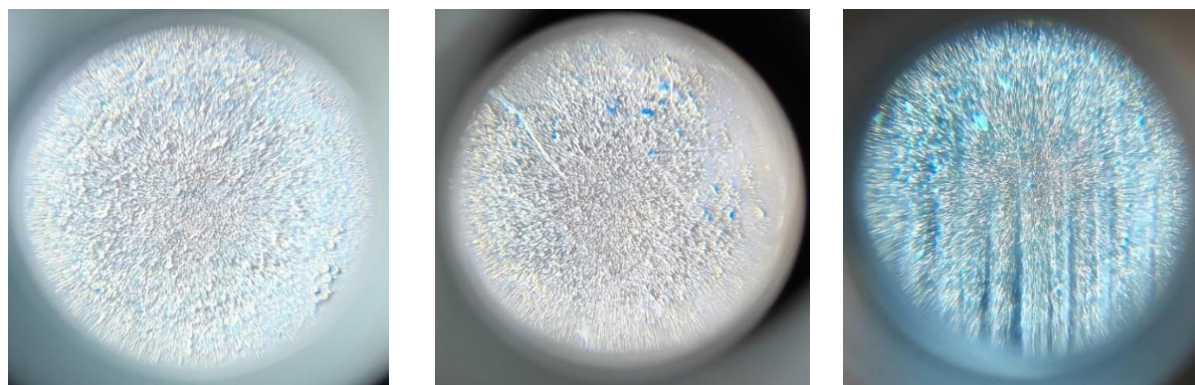
Процесс восстановления молибдат-ионов протекает при менее отрицательных потенциалах, чем восстановление ионов никеля. Вследствие образования на катоде пленки оксидов молибдена потенциал сдвигается в область более отрицательных значений и начинается восстановление Ni с образованием сплава Ni-Mo. Сравнительно низкие выходы по току при соосаждении никеля и молибдена (табл.1) свидетельствуют об интенсивном выделении водорода и его участии в сплавообразовании [3]. Согласно полученным результатам, количество молибдена в осадке растёт с повышением его содержания в составе электролита и зависит от катодной плотности тока (табл.1).

Таблица 1 – Экспериментальные результаты по электроосаждению сплава никель-молибден толщиной 10 мкм на сталь 3 из электролитов состава NiSO₄ 0.5M, NiCl₂ 0.3M, H₃BO₃ 0.1M, C₆H₈O₇ 0.1M + Na₂MoO₄ XM.

| Состав электролита | Плотность тока, мА/см ² | K _{масс} , г/(см ² •ч) | Содержание Mo, % | Вт, % |
|--------------------|------------------------------------|--|------------------|-------|
| X = 0,075M | 40 | 0,42•10 ⁻⁵ | 1,74 | 22,5 |
| | 45 | 0,42•10 ⁻⁵ | 3,69 | 56,2 |
| | 50 | 0,42•10 ⁻⁵ | 1,13 | 67,4 |
| X = 0,1M | 40 | 1,25•10 ⁻⁵ | 9,06 | 43,8 |
| | 45 | 0,83•10 ⁻⁵ | 13,7 | 37,1 |
| | 50 | 2,083•10 ⁻⁵ | 10,1 | 48,3 |
| X = 0,125M | 40 | 12,92•10 ⁻⁵ | 10,5 | 62 |
| | 45 | 8,33•10 ⁻⁵ | 11,0 | 44,9 |
| | 50 | 7,083•10 ⁻⁵ | 10,6 | 48,3 |

Большой выход по току сплава (67,4%), равномерные с хорошей адгезией к стальной подложке осадки получены в электролите с концентрацией соли молибдена 0.075M при 50мА/см² и толщине покрытия 10мкм. Следует отметить, что рост массового процента

молибдена в осадке в данном интервале плотностей тока не способствовал повышению коррозионной стойкости покрытия. Большой коррозионной стойкостью обладают сплавы, электроосаждённые из раствора с содержанием молибдата натрия 0,075М. Этому же покрытию соответствует меньшая пористость (рисунок 3), что, собственно, и обеспечивает большую его защитную функцию.



а) $i_k=45\text{мА/см}^2$ б) $i_k=50\text{мА/см}^2$ в) $i_k=45\text{мА/см}^2$
Рисунок 3 – Пористость сплава Ni-Mo, осаждённого из электролита, содержащего Na_2MoO_4 : а) 0,075М; б) 0,1М; в) 0,1М

Таким образом, проведенные исследования позволили обосновать состав электролита, режим электролиза, обеспечивающие получение равномерного защитного покрытия сплавом никель-молибден из кислого электролита.

Литература

1. Нефедова, К. В. Исследование состава осадка, выпадающего из растворов для синтеза катодных материалов, содержащих марганец и лимонную кислоту /К. В. Нефёдова, В. Д. Журавлев, Ш. М. Халиуллин, А. П. Тютюнник, Л. Ю. Булдакова // Теоретические основы химической технологии – 2021. - Т. 55, № 1. – с. 126-132.
2. Павлов, М. Р. Электроосаждение сплава никель-молибден: дис. к.х.н.: 05.17.03 / Михаил Рашитович Павлов; науч. рук. В. Н. Кудрявцев – Москва, 2004. - 105 с.
3. Chassaing, E. Mecahnism of Nickel-molybdenum Alloy Electrodeposition in Citrate Electrolytes. / E. Chassaing, K. Quang, R. Wiart. // J. Appl. Electrochem. – 1989. – V. 19. – P. 839–834.

УДК 544.654

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ХРОМА В РАБОЧЕМ СОСТАВЕ ЭЛЕКТРОЛИТА ПРИ СОВМЕСТНОМ ОСАЖДЕНИИ ЦИНКА И ХРОМА НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЯ

Панкратов И.С., Соловьева Н.Д., Ялымова Т.Ю.

Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

Аннотация. Проводится сравнительный анализ электролитов осаждения Zn и Cr. Определено влияние концентрации соли трёхвалентного хрома в составе электролита совместного осаждения сплава цинк-хром на коррозионную стойкость покрытия.

Ключевые слова: совместное осаждение, сплав, кислый электролит, дофазовая обработка поверхности

INFLUENCE OF CHROME CONCENTRATION CHANGES IN THE WORKING ELECTROLYTE COMPOSITION ON ZINC AND CHROME CO-PLATING CORROSION RESISTANCE

Pankratov I.S., Solovyova N.D., Yalymova T.Yu.

Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University
of Saratov, Engels, Russia

Abstract. A comparative analysis of Zn and Cr co-precipitation electrolytes is carried out. The influence of the content of trivalent chromium salt in the electrolyte of the zinc-chromium alloy co-existence on the corrosion resistance of coatings was determined.

Keywords: joint co-precipitation, alloy, acidic electrolyte, pre-phase surface treatment

Формирование новых гальванических покрытий для улучшения защиты конструкций от атмосферной коррозии в условиях динамично развивающейся промышленности является актуальным направлением электрохимической технологии. Одними из распространенных защитных покрытий на стальных изделиях являются цинк и сплавы на его основе.

Цель исследования состояла в определении влияния концентрации соли трёхвалентного хрома в составе электролита совместного осаждения сплава цинк-хром на коррозионную стойкость покрытия.

Для решения поставленной цели использовались электролиты цинкования, в которые добавлялась соль сульфата хрома трёхвалентного. Выбор составов электролитов цинкования обусловлен использованием растворов в гальваническом производстве (состав 1), а также направлен на разработку экологически малоопасных растворов, в которых возможно формирование равномерных, мелкозернистых осадков. Состав электролита 2 содержит добавку глицина, обладающую многофункциональными свойствами (табл. 1).

Электроосаждение сплава цинк-хром проводилось на стальную основу (Ст3) в потенциостатическом (ПС) режиме. Перед осаждением покрытия стальная поверхность подвергалась традиционной обработке, состоящей в механической зачистке, обезжиривании в органическом растворителе, химическом травлении в соляной кислоте, промывке в дистиллированной воде после каждой операции и последующей предварительной дофазовой обработке (ДФО) при потенциалах, соответствующих ДФО для цинка (-0,97 В) (I режим), а также при потенциале -1,10 В в течение 5 минут (II режим) в рабочих электролитах нанесения сплава [1]. Дальнейшее наращивание толщины покрытия

осуществлялось в течение 15 минут, при потенциале -1,20 В. Электрохимические исследования проводились с помощью потенциостата Р-8С. Значения потенциалов электрода приведены относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Анодом служил цинк марки ЦО.

Таблица 1 – Составы электролитов соосаждения Zn и Cr

| Компоненты | Концентрация, г/л | |
|---|-------------------|------------|
| | Состав №1 | Состав №2 |
| $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 310 | 60 |
| $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 85; 100; 115 | 45; 60; 75 |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | 33 | 71 |
| $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ | 30 | - |
| Gly | - | 53 |

Потенциостатические (ПС) кривые электроосаждения изучаемых сплавов при $E = -1.20$ В на поверхность Ст3, предварительно обработанную в I режиме ДФО (а) и II режима ДФО (б) представлены на рисунках 1 и 2.

Следует отметить, что использование потенциала ДФО -1,10 В, обеспечивающее изменение морфологии и состава поверхностного слоя стального электрода при включении большего количества цинка и хрома после ДФО [1-2], способствует росту скорости сплавообразования. Большая скорость процесса наблюдается при содержании соли хрома 100 г/л (рис. 1). В электролитах 2-го состава изменение концентрации $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и потенциала ДФО на скорость процесса соосаждения цинка и хрома не столь выражено (рис. 2), что может быть объяснено образованием комплексных соединений ионов цинка и хрома с глицином и их определяющим влиянием на скорость процесса. Таким образом, установлено влияние природы электролита (концентрации солей, наличия добавки глицина, обладающей многофункциональными свойствами) на скорость электрохимического процесса.

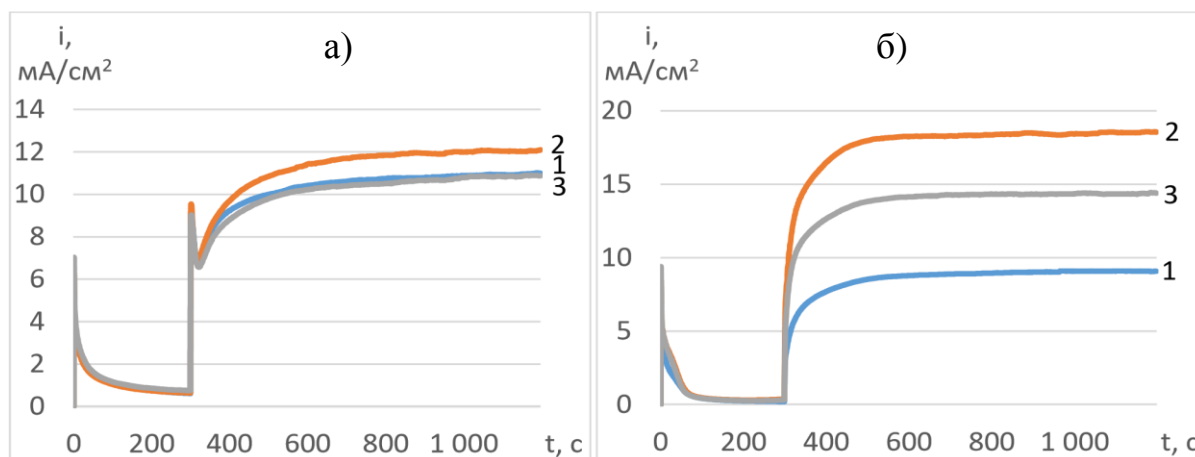


Рисунок 1 – i, t кривые электроосаждения сплава Zn – Cr из электролита состава 1 с концентрацией $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ г/л: 1– 85, 2– 100, 3– 115

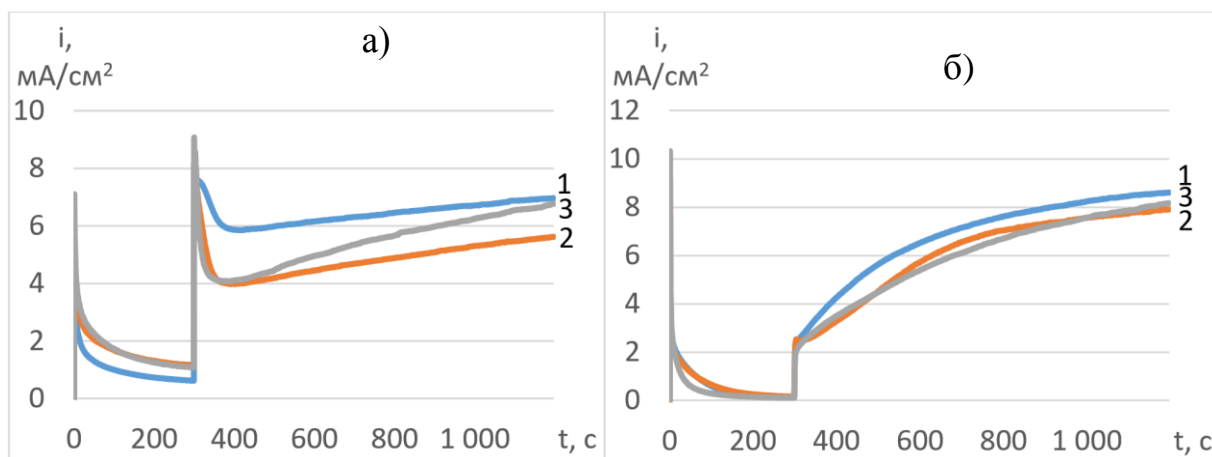


Рисунок 2 – i, t кривые электроосаждения сплава Zn - Cr из электролита состава 2 с концентрацией $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, г/л: 1– 45 , 2– 60 , 3– 75

Проведены коррозионные испытания полученных образцов покрытий, толщиной 15 мкм в соответствии с ГОСТ 9.908–85 в 3%-ном растворе NaCl в течение суток с определением массового показателя коррозии ($K_{\text{масс}}$, г/см²·ч) (табл. 2).

Таблица 2 – $K_{\text{масс}}$, (г/см²·ч) для сплавов Zn – Cr, полученных в ПС режиме из электролитов составов 1 и 2 с различной концентрацией $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$

| Состав электролита | $K_{\text{масс}}$, г/см ² ·ч | | | |
|--|--|----------------------------------|----------------------|----------------------|
| | Потенциал катодного ДФО сплава Zn-Cr | Концентрация сульфата хрома, г/л | | |
| | | $C_{\text{низк}}$ | $C_{\text{сред}}$ | $C_{\text{выс}}$ |
| Электролит 1: $C_{\text{низк}}$ - 85 г/л; $C_{\text{сред}}$ - 100 г/л; $C_{\text{выс}}$ - 115 г/л | $E = -0,96 \text{ В}$ | $0,75 \cdot 10^{-5}$ | $0,50 \cdot 10^{-5}$ | $0,66 \cdot 10^{-5}$ |
| | $E = -1,1 \text{ В}$ | $0,33 \cdot 10^{-5}$ | $0,00 \cdot 10^{-5}$ | $0,17 \cdot 10^{-5}$ |
| Электролит 2 $C_{\text{низк}}$ - 45 г/л; $C_{\text{сред}}$ - 60 г/л; $C_{\text{выс}}$ - 75 г/л | $E = -0,98 \text{ В}$ | $0,92 \cdot 10^{-5}$ | $0,66 \cdot 10^{-5}$ | $0,75 \cdot 10^{-5}$ |
| | $E = -1,1 \text{ В}$ | $0,50 \cdot 10^{-5}$ | $0,08 \cdot 10^{-5}$ | $0,33 \cdot 10^{-5}$ |

Примечание: *погрешность измерений = $\pm 0,08 \cdot 10^{-05}$

Анализируя результаты таблицы 2, установили, что смещение потенциала предварительной дофазовой обработки поверхности электрода в более электроотрицательную сторону способствует повышению коррозионной стойкости электроосаждаемого покрытия. Также стоит отметить, что наибольшей защитной способностью обладают покрытия, полученные из электролитов со средними значениями концентрации $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, что говорит об оптимальном количестве данного реагента в составе электролита.

На основании проведенных экспериментальных исследований выявлено влияние природы электролита на скорость электрохимического соосаждения Zn – Cr, что отражается на изменении защитных свойств: наибольшая коррозионная стойкость наблюдается для покрытий, полученных при содержании соли сульфата хрома 100 г/л и 60 г/л для электролитов составов 1 и 2 соответственно. При снижении концентрации сульфата хрома следует проводить корректировку раствора по данному компоненту.

Литература

1. Панкратов, И.С. Влияние предварительной подготовки стального электрода на коррозионную стойкость цинкового покрытия / И.С. Панкратов, Н.Д. Соловьёва // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2023. – Т. 31. - № 1. - С. 4-12.
2. Панкратов, И.С. Влияние катодного внедрения хрома в цинковое покрытие на его защитную способность / И.С. Панкратов, Н.Д. Соловьёва // Перспективные материалы. – 2024. - №4. - С. 77-84.

УДК 678

АДГЕЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРНО-ПОРОШКОВОГО ПОКРЫТИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТОЛЩИНЫ И ВИДА ПОДСЛОЯ

Пузаков А.В., Телегин С.В., Гоц И.Ю.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Саратов, Россия

Аннотация. В статье рассматривается вопрос адгезии полимерно-порошкового покрытия, нанесенного на сплав АК7пч (AlSi7), в зависимости от его толщины.

Ключевые слова: адгезия, порошково-полимерные покрытия, сплав АК7пч (AlSi7), метод решетчатых надрезов, толщина покрытия, цинкосодержащий порошковый грунт

ADHESIVE BEHAVIOR OF A POLYMER-POWDER COATING DEPENDING ON THE THICKNESS AND TYPE OF THE SUBLAYER

Puzakov A.V., Telegin S.V., Gotz I.Yu.

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia

Abstract. The article discusses the adhesion of a polymer-powder coating applied to the AK7pch (AlSi7) alloy, depending on its thickness.

Keywords: adhesion, powder-polymer coatings, AK7pch (AlSi7) alloy, lattice incision method, coating thickness, zinc-containing powder primer

Полимерно-порошковые покрытия (ППП) активно применяются в различных производственных отраслях. В машиностроении они широко используются в качестве коррозионной защиты и узлов трения, в автомобилестроении, иногда вытесняют гальваническую обработку и используются для окрашивания кузовов машин, дисков или

некоторых деталей. Кроме того, этот вид покрытий нашел широкое применение в быту и строительстве. Основной характеристикой качества ППП является адгезия покрытия к материалу основы, которая характеризуется возникновением связей между поверхностными слоями вследствие межмолекулярного взаимодействия [1- 2].

Такое распространение обусловлено особенностями их химического состава, основными различными компонентами которого являются всевозможные термоотверждаемые композиции основе эпоксидных, полиэфирных и полиуретановых полимеров. Эти вещества, при отверждении превращаются в тонкослойное, практически непроницаемое для влаги, кислорода, кислот, солей и других химических веществ, высокопрочное и твердое, абразивостойкое покрытие с высоким сроком службы, что значительно повышающим порой срок службы и эксплуатации изготавливаемых изделий. Для достоверности результатов все измерения проводятся только на полностью остывшем образце или поверхности [1- 3].

За основу опытного образца был взят материал алюминиевого колесного диска из сплава АК7пч (AlSi7), изготавливаемого методом кокильного литья. Основными легирующими добавками данного сплава (ГОСТ 1583 – 93) являются титан, кремний, магний. Это позволяет существенно повысить прочностные характеристики алюминиевого сплава, при этом остается легко деформируемым и хорошо обрабатывается резанием. К тому же сплав относится к группе термически упрочняемых, что также существенно сказывается и на его эксплуатационных свойствах.

Покрытие наносилось методом распыления порошковой краски Limerton с помощью распылителя порошковых красок «Лидер». Удельная плотность краски равна $1,45 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$, глянец – $85 \pm 5\%$, время желатинизации 23-25 сек, содержание влаги ниже 0,5%. Перед нанесением ППП проводили обезжиривание металлической основы органическим растворителем и грунтование цинкосодержащим порошковым грунтом «Атлас» бельгийского производства, соответствующего ГОСТу 12601-76 и классу А.

Наиболее обширным и распространенным, а также простым в реализации является метод проверки адгезии для однослойных и многослойных покрытий – метод решетчатых надрезов (ISO 2409, ГОСТ 15140). Процедура заключается в создании надрезов на уже покрашенной поверхности, после чего оценивается качество покрытия по четырехбальной шкале (ГОСТ) или по шестибальной системе (ISO). Если края надрезов на покрытии полностью гладкие и на квадратной сетке отсутствуют следы отслаивания, это свидетельствует о хорошей адгезии и соответствует классу 1 по ГОСТу 15140.

Согласно ГОСТ 31149-2014, расстояние между надрезами при нанесении ручным способом может варьироваться в зависимости от толщины покрытия. При толщине покрытия

от 61 до 120 мкм расстояние между надрезами должно составлять 2 мм. После проведения эксперимента результаты исследования сопоставлялись с таблицей классификации результатов испытания. Согласно результатам испытаний было выявлено, что данные покрытия выдерживают испытания методом решетчатых надрезов на 0 баллов по ГОСТ 31149-2014. Это отражает максимальный показатель адгезии, который возможен в данном испытании (рис. 1).

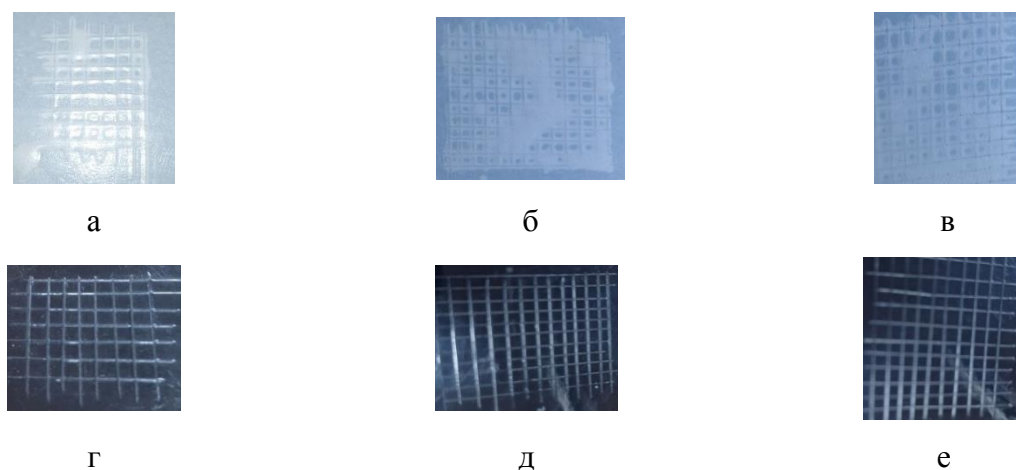


Рисунок 1 – Испытание методом решетчатых надрезов на образцах с нанесенным ППП: а – образец №1 перед испытанием липкой лентой; б – образец №2 перед испытанием липкой лентой; в – образец №3 перед испытанием липкой лентой; г – образец №1 после испытания липкой лентой; д – образец №2 после испытания липкой лентой; е – образец №3 после испытания липкой лентой.

Помимо прочего, был исследован образец с повышенной толщиной покрытия, нанесенного на неорганический подслоя. Покрытие наносилось аналогично, методом электростатического напыления. Для чистоты эксперимента, в соответствии на основании изученной литературы, был выявлен оптимальный для этих целей режим нанесения полимерно-порошковых покрытий с дистанцией напыления 250 мм и выбранным напряжением $U=45\text{кВ}$.

По мере увеличения времени нанесения покрытия, установлено снижение интенсивности прироста толщины покрытия. Так при времени нанесения покрытия в течение 50 с для образца № 1 (80мкм), для образца № 2 (120 мкм), № 3 (150 мкм), у которых процесс нанесения продолжался 70 и 90 с соответственно. Это происходило в результате значительного уменьшения показателя заряда частиц порошка. В результате чего, под воздействием компрессорной воздушной среды, покрытие просто «сдувалось» с поверхности изделия.

Толщина покрытия, которое получилось в результате данного эксперимента составила 750 мкм у образца №7, и 690 мкм у образца №8. Это является слишком большим показателем

для данного типа напыления. Исходя из визуальной оценки покрытия, можно определить, что покрытия №7 и №8 справились с испытанием значительно хуже, чем № 4 (300 мкм), 5 (400 мкм), 6 (500 мкм). В соответствии с ГОСТ 31149-2014, оценка покрытия составила 4 балла. Таким образом, можно сделать вывод, что покрытия, у которых превышена толщина, имеют меньший показатель адгезии, в связи с чем, их применение в ходе исследования является нецелесообразным.

Вывод: проведя проверку адгезии методом решетчатых надрезов, было выявлено, что покрытие соответствует наивысшему классификационному баллу по ГОСТ 31149-2014. Признаков отслоения покрытия не обнаружено. В рамках данного исследования можно сделать утверждение, что полимерно-порошковые покрытия, нанесенные на неорганический подслой, имеют идентичный уровень адгезии, что и полимерно-порошковые покрытия, нанесенные на образец из алюминиевого сплава.

Литература

1. Комарова, Г. В. Клеи, адгезия, технология склеивания / Г. В. Комарова. - Москва, 2007. - С. 160-163.
2. ГОСТ 15140-78. Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии. - Введ. 1979-01-01. - 8 с.
3. Методы испытания на адгезию: [сайт]. - URL: <https://stroj-test.ru/stati/metody-ispytaniya-na-adgeziyu> (дата обращения: 05.05.2024).
4. Герасименко, А.А. Конверсионные покрытия. Защита сталей, цинковых покрытий и сплавов: книга / А.А. Герасименко, Ассоциация разработчиков и производителей средств противокоррозионной защиты для топливно-энергетического комплекса. – Москва, 2009. – 30 с.
5. ГОСТ 31149-2014. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза. - Введ. 2015-09-01. - Москва : Стандартиформ, 2014. - 8 с.

УДК 541.182; 621.357.7

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Целуйкин В.Н., Трибис А.И., Тихонов Д.А.

Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

Аннотация. Получены композиционные электрохимические покрытия (КЭП) на основе никеля с углеродными нанотрубками (УНТ), предварительно обработанными СВЧ-излучением. Исследована микроструктура данных КЭП методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Установлено, что микротвердость КЭП никель–УНТ (СВЧ) возрастает в 1.30 – 1.35 раза по сравнению с никелевыми покрытиями без дисперсной фазы. Изучено коррозионно-электрохимическое поведение никелевых покрытий

в 0.5 М растворе H_2SO_4 и выявлено, что для КЭП никель–УНТ (СВЧ) наблюдается уширение пассивной области.

Ключевые слова: композиционные электрохимические покрытия, никель, углеродные нанотрубки, СВЧ-излучение, структура, микротвердость, коррозионно-электрохимическое поведение

ELECTROCHEMICAL DEPOSITION AND PROPERTIES OF COMPOSITE NICKEL COATINGS WITH CARBON NANOTUBES

Tseluikin V.N., Tribis A.I., Tikhonov D.A.

Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University
of Saratov, Engels, Russia

Abstract. Nickel-based composite electrochemical coatings (CECs) modified with carbon nanotubes (CNT) processed using microwave (MW) radiation have been obtained. The structure of these CECs has been studied by X-ray phase analysis and scanning electron microscopy. It has been established that microhardness of the nickel–GO (MW) CEC increases by approximately 1.30 – 1.35 times compared nickel without disperse phase. The corrosion-electrochemical behavior of nickel coatings in 0.5 M H_2SO_4 solution has been studied.

Keywords: composite electrochemical coatings, nickel, carbon nanotubes, microwave radiation, structure, microhardness, corrosion-electrochemical behavior

Электрохимические никелевые покрытия обладают твердостью, износостойкостью, устойчивостью в коррозионных средах, что обуславливает широкое их применение. Но зачастую их физико-механические и коррозионные свойства недостаточны для модифицирования стальных поверхностей. Значительного улучшения характеристик гальванического никеля можно добиться при включении в его состав различных дисперсных частиц. Для этого получают композиционные электрохимические покрытия (КЭП) из электролитов-суспензий [1 – 3]. КЭП на основе никеля находят широкое применение в машиностроительной, нефтегазовой, химической и других отраслях промышленности [1].

Эксплуатационные свойства композиционных покрытий во многом определяются природой дисперсной фазы. Среди многообразия дисперсных материалов значительное внимание исследователей привлекают различные углеродные соединения. В частности, получены никелевые КЭП, модифицированные наноалмазами, фуллереном C_{60} , графеном, карбидами металлов и неметаллов, углеродными нанотрубками (УНТ). Последние занимают особое место среди углеродных соединений. УНТ обладают высокой удельной площадью поверхности и представляют собой цилиндрические молекулы, образующиеся в результате сворачивания плоских атомных слоев графита (графенов).

Можно предположить, что обработка УНТ сверхвысокочастотным (СВЧ) излучением может изменить их структуру и свойства, однако систематических исследований на эту тему практически нет. Поэтому изучение композиционных покрытий, содержащих СВЧ-модифицированные углеродные нанотрубки, является актуальной задачей.

Цель данной работы – получить в стационарном режиме электролиза композиционные покрытия на основе никеля, модифицированные углеродными нанотрубками, прошедшими СВЧ-обработку, изучить их структуру, физико-механические и коррозионные свойства.

Никелевые покрытия и КЭП никель–УНТ (СВЧ) осаждали на стальную основу (сталь 45) из сульфатно-хлоридного электролита при температуре 45 °С. Процесс осаждения проводили в гальваностатическом режиме при постоянном перемешивании на магнитной мешалке.

Исследование кинетики электроосаждения покрытий потенциодинамическим методом показало, что введение в электролит дисперсной фазы способствует возрастанию скорости катодного процесса: при переходе от чистого никеля к КЭП никель–УНТ (СВЧ) наблюдается смещение потенциалов в сторону положительных значений. Это свидетельствует о том, что в присутствии углеродных нанотрубок восстановление ионов никеля протекает с меньшим перенапряжением. На поверхности УНТ может происходить адсорбция катионов из раствора, приводящая к формированию положительного заряда дисперсных частиц. Поэтому перенос углеродных нанотрубок к катоду осуществляется не только вследствие конвекции, но и под действием электрофоретических сил.

В соответствии с результатами исследования образца никель–ОГ с помощью рентгенофазового анализа (РФА), наблюдались пики, принадлежащие фазам никеля и углерода, как следствие включения частиц УНТ в структуру металла. Исследование поверхности никелевых осадков методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показало, что дисперсная фаза существенно влияет на их морфологию. В присутствии углеродных нанотрубок осаждаются плотные и равномерные композиционные покрытия в отличие от чистого электролитического никеля с крупнозернистой и разупорядоченной микроструктурой. Частицы УНТ (СВЧ), обладая удельной поверхностью большой площади, предоставляют вакантные места для зародышеобразования никеля, но при этом ограничивают рост зерен металлического осадка. В результате формируются мелкокристаллические гладкие композиционные покрытия.

Включение углеродных нанотрубок в металлическую матрицу КЭП влечет изменение не только состава и структуры, но также функциональных свойств. В практическом отношении представляют существенный интерес физико-механические характеристики металлических поверхностей, в частности, их микротвердость. Измерение микротвердости по Виккерсу показало, что в присутствии УНТ (СВЧ) данный параметр покрытий возрастает в 1.30 – 1.35 раза по сравнению с чистым электролитическим никелем (табл. 1). Это можно объяснить увеличением межзеренных границ и дисперсионным упрочнением по механизму Орована: дислокации при движении удерживаются на частицах, пока прикладываемое

напряжение не станет достаточным, чтобы линия дислокации изогнулась и прошла между частицами. Согласно соотношению Холла–Петча, уменьшение размера кристаллитов также приводит к возрастанию микротвердости композиционных покрытий.

Таблица 1 – Микротвердость по Виккерсу HV₁₀₀, МПа покрытий на основе никеля

| Катодная плотность тока, i_k , А/дм ² | Покрывтие | |
|---|-----------|------------------|
| | Никель | Никель–УНТ (СВЧ) |
| 7 | 1938 | 2517 |
| 8 | 2150 | 2838 |
| 9 | 2350 | 3140 |
| 10 | 2459 | 3310 |

Другим важным прикладным свойством металлических покрытий является их стойкость к коррозионному воздействию агрессивных сред. Исследование коррозионно-электрохимического поведения никелевых осадков потенциодинамическим методом в 0.5 М растворе H₂SO₄ показало, что частицы УНТ (СВЧ) повышают потенциал, а также уменьшают ток активного анодного растворения. Характерной особенностью анодных потенциодинамических кривых композиционных покрытий является выраженная пассивная область, в то время как для никелевого осадка без дисперсной фазы она значительно сглажена. Следует отметить, что скорость растворения металла мало зависит от величины потенциала и может лишь немного уменьшаться при его смещении в область положительных значений. Следовательно, уширение пассивной области композиционного покрытия связано с влиянием углеродных нанотрубок.

На основании проведенных исследований можно заключить, что в стационарных условиях электролиза из сульфатно-хлоридного электролита никелирования, содержащего дисперсную фазу УНТ (СВЧ), осаждаются КЭП. Частицы СВЧ-модифицированных углеродных нанотрубок, включаясь в никелевую матрицу, оказывают существенное влияние как на микроструктуру, так на физико-механические и коррозионные свойства формирующихся композиционных покрытий.

Литература

1. Целуйкин В.Н. // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 1 – 2. С. 25 – 35.
2. Walsh F.C., Wang S., Zhou N. // Current Opinion in Electrochemistry. - 2020. - V. 20. - P. 8 – 19.
3. Gao M., Liu L., Huang Z., Jiang C., Wang X., Huang F., Li X., Zhang X. // Ceramics International. - 2024. - V. 50. - P. 18832 – 18842.

УДК 628.161

СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ОЧИСТКЕ ВОДЫ ОТ МИКРОПЛАСТИКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бондаренко К.А., Политаева Н.А., Вельможина К.А., Шинкевич П.С.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»
г. Санкт-Петербург, Россия

Аннотация. В обзоре представлены актуальные тенденции и достижения в разработке полимерных материалов для удаления микропластика (МП) из воды. Особое внимание уделено сорбентам на основе хитозана и его композитов, модифицированных органическими и неорганическими соединениями. Рассмотрены механизмы сорбции, структурная организация полимерных матриц и перспективы внедрения материалов в системы водоподготовки. Проанализированы инновационные подходы, в том числе использование нанокompозитов, мембранных технологий и гидрогелей, с оценкой эффективности, экологичности и экономической целесообразности.

Ключевые слова: микропластик, полимерные сорбенты, хитозан, нанокompозиты, водоочистка, модификация полимеров, биополимеры, сорбция, мембранные технологии

MODERN APPROACHES TO WATER PURIFICATION FROM MICROPLASTIC USING POLYMER MATERIALS

Bondarenko K.A., Politaeva N.A., Velmozhina K.A., Shinkevich P.S.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

Abstract. The review presents current trends and achievements in the development of polymer materials for the removal of microplastics (MP) from water. Special attention is paid to sorbents based on chitosan and its composites modified by organic and inorganic compounds. The mechanisms of sorption, the structural organization of polymer matrices, and the prospects for introducing materials into water treatment systems are considered. Innovative approaches, including the use of nanocomposites, membrane technologies, and hydrogels, are analyzed, and their effectiveness, environmental friendliness, and economic feasibility are evaluated.

Keywords: microplastics, polymer sorbents, chitosan, nanocomposites, water treatment, polymer modification, biopolymers, sorption, membrane tests

Загрязнение гидросферы микропластиком (МП) признано глобальной экологической проблемой. Частицы полимеров размером менее 5 мм обнаруживаются в различных водных источниках, в том числе во льдах Арктики и Антарктики [1]. Глобальное распространение МП обусловлено его химической стойкостью, низкой плотностью и способностью к

длительной миграции. Особую опасность представляют наноразмерные фракции МП (менее 100 нм), которые обладают биодоступностью и способностью проникать через клеточные мембраны [2]. Эти частицы могут переносить токсичные вещества: тяжёлые металлы, фталаты и стойкие органические загрязнители [3], формируя комплексные загрязнения с синергетическим эффектом. Традиционные методы очистки воды, такие как коагуляция, флотация и мембранная фильтрация, демонстрируют ограниченную эффективность при удалении микрочастиц размером менее 10 мкм и требуют значительных энергозатрат [4]. Поэтому разработка селективных сорбентов и мембранных материалов для извлечения микрочастиц является актуальной задачей. Целью данной работы являлось систематизация и анализ современной информации о применении полимерных материалов на основе хитозана для очистки воды от МП, а также определение перспективных направлений исследований в этой области.

Сорбенты на основе хитозана: структура и механизмы взаимодействия. Хитозан – природный поликатионный биополимер, получаемый путем деацетилирования хитина. Благодаря наличию аминогрупп ($-\text{NH}_2$) и гидроксильных групп ($-\text{OH}$) хитозан обладает высокой реакционной способностью. Эти функциональные группы обеспечивают электростатические, донорно-акцепторные и гидрофобные взаимодействия с поверхностью МП [5]. К ключевым преимуществам хитозана относятся высокая плотность активных центров, способность образовывать водородные связи, биосовместимость, биоразлагаемость и возможность химической модификации.

Эффективность сорбции МП на хитозановой матрице зависит от структуры полимера, степени деацетилирования и молекулярной массы. В последние годы активно исследуются наноструктурированные формы хитозана – аэрогели, криогели, микросферы и волокна, обладающие высокой удельной поверхностью и повышенной сорбционной ёмкостью.

Модификация хитозановой матрицы. Для улучшения свойств хитозана применяются различные методы модификации:

1. Химическая модификация (кросслинкинг): сшивание хитозана повышает его механическую прочность и устойчивость к растворению. Часто используются глутаровый альдегид, эпихлоргидрин и генипин. Образование шиффовых оснований позволяет регулировать степень сшивания, сохраняя доступность активных центров [6]. Оптимальная степень сшивания (15–20 %) обеспечивает баланс между структурной стабильностью и сорбционной активностью.

2. Физическая модификация и композитообразование: включение наночастиц (оксидов титана, графена, цеолитов, углеродных нанотрубок) формирует композитные системы с расширенным спектром взаимодействий. Добавление графеноксидов повышает

гидрофильность и адсорбционную емкость [7], а диоксид титана (TiO_2) придает фотокаталитическую активность, способствуя разрушению органических загрязнителей и частичной деградации МП под воздействием УФ-излучения.

3. Функционализация поверхностными лигандами: для повышения селективности к различным видам МП (полиэтилен, ПЭТ, ПВХ) применяют поверхностную функционализацию алифатическими или ароматическими группами. Эти модификации усиливают гидрофобное взаимодействие между сорбентом и МП при нейтральном pH [8].

Новые подходы: мембранные и гибридные технологии. Перспективным направлением является разработка интегрированных систем, объединяющих сорбцию и фильтрацию. Особый интерес представляют биополимерные мембраны на основе хитозана, поливинилового спирта и альгината, которые демонстрируют высокую проницаемость для воды и удерживают частицы МП размером 50 нм. Также активно развивается электросорбция, при которой полимерные материалы с проводящими добавками используются для электростатического извлечения заряженных частиц МП. Применение магнитных нанокомпозитов (хитозан + Fe_3O_4) позволяет быстро регенерировать сорбент с помощью внешнего магнитного поля, что снижает эксплуатационные расходы и упрощает обращение с отходами.

Экологические и экономические аспекты. Биополимерные материалы экологичны, поддаются биоразложению и не образуют вторичных пластиковых отходов. Для их промышленного внедрения необходимо оптимизировать себестоимость синтеза и масштабируемость процессов. Перспективным направлением является использование отходов биомассы в качестве сырья для получения хитозана и других биополимеров, что позволяет замкнуть ресурсный цикл и снизить углеродный след технологий очистки воды.

Заключение. Современные подходы к удалению МП из воды демонстрируют прогресс в применении полимерных и биополимерных материалов. Хитозан и его модифицированные формы являются эффективной основой для селективных, экологически безопасных сорбентов. Сочетание сорбционных, мембранных и фотокаталитических методов позволяет достичь высокой степени очистки даже при наличии наноразмерных частиц МП. Дальнейшие исследования должны быть сосредоточены на разработке многофункциональных гибридных систем, способных к саморегенерации и повторному использованию, а также на оценке долгосрочного влияния МП и продуктов его взаимодействия на водные экосистемы.

Литература

1. Thompson, R. C. Lost at sea: where is all the plastic?/ R. C. Thompson et al. //Science. – 2004. – Т. 304. – №. 5672. – С. 838-838.

2. Sharma, S. Microplastic pollution, a threat to marine ecosystem and human health: a short review/ S. Sharma, S. Chatterjee //Environmental Science and Pollution Research. – 2017. – Т. 24. – №. 27. – PP. 21530-21547.
3. Koelmans, A. A. Microplastic as a vector for chemicals in the aquatic environment: critical review and model-supported reinterpretation of empirical studies/ A. A. Koelmans et al. //Environmental science & technology. – 2016. – Т. 50. – №. 7. – PP. 3315-3326.
4. Prata, J. C. Microplastics in wastewater: State of the knowledge on sources, fate and solutions/ J. C. Prata //Marine pollution bulletin. – 2018. – Т. 129. – №. 1. – С. 262-265.
5. Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications //Progress in polymer science. – 2006. – Т. 31. – №. 7. – PP. 603-632.
6. Zhang, W. Cross-linked chitosan microspheres: An efficient and eco-friendly adsorbent for iodide removal from waste water / W. Zhang et al. //Carbohydrate polymers. – 2019. – Т. 209. – PP. 215-222.
7. Liu, X. Review on preparation and adsorption properties of chitosan and chitosan composites/ X. Liu et al. //Polymer Bulletin. – 2022. – Т. 79. – №. 4. – PP. 2633-2665.
8. Benettayeb, A. Chitosan nanoparticles as potential nano-sorbent for removal of toxic environmental pollutants/ A. Benettayeb et al. //Nanomaterials. – 2023. – Т. 13. – №. 3. – PP. 447.

УДК 504:628.4

МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАСТИКОВЫХ ОТХОДОВ. СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ И ПРИОРИТЕТЫ НА БУДУЩЕЕ

Васильева Л.Ю., Политаева Н.А.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»,
г. Санкт-Петербург, Россия

Аннотация. В статье рассматриваются методы переработки пластиковых отходов и их эффективность в решении проблемы загрязнения окружающей среды. Анализируются преимущества и ограничения механического и химического методов переработки. Особое внимание уделяется инновационным технологиям, таким как низкотемпературная плазменная переработка и каталитическая деполимеризация. Проводится анализ ситуации в России и Европе, где уровень переработки пластиковых отходов остаётся недостаточным. Рассматриваются перспективы развития отрасли до 2030 года и подчёркивается необходимость интеграции различных методов для создания эффективных замкнутых систем.

Ключевые слова: переработка пластиковых отходов, химическая переработка, механическая переработка, циркулярная экономика, вторичные пластиковые гранулы

METHODS OF PLASTIC WASTE PROCESSING. CURRENT APPROACHES AND PRIORITIES FOR THE FUTURE

Vasilieva L.Yu., Politayeva N.A.

Peter the Great St. Petersburg polytechnic university, St. Petersburg, Russia

Abstract. The article examines methods of plastic waste recycling and their effectiveness in solving environmental pollution problems. The advantages and limitations of mechanical and chemical recycling methods are analyzed. Special attention is paid to innovative technologies such as low-

temperature plasma recycling and catalytic depolymerization. The situation in Russia and Europe is analyzed, where plastic waste recycling rates remain insufficient. The prospects for industry development until 2030 are considered, and the necessity of integrating various recycling methods to create effective closed-loop systems is emphasized.

Keywords: plastic waste recycling, chemical recycling, mechanical recycling, circular economy, secondary plastic pellets

В современном мире проблема переработки пластиковых отходов остается одной из наиболее актуальных. Несмотря на технологический прогресс, около 85–90 % всего производимого в мире пластика не перерабатывается должным образом, что приводит к массовому накоплению отходов. В России отрасль переработки пластика все еще находится на этапе активного формирования и обладает значительным потенциалом как в технологическом, так и в экономическом аспектах. Одним из наиболее перспективных направлений является производство вторичных пластиковых гранул, что позволяет существенно сократить количество отходов и служит основой для модели циркулярной экономики. За последние 6 лет человечество потребило более 500 миллиардов тонн материалов — объём, сопоставимый с потреблением за весь XX век [1]. По данным Федерального агентства статистической отчетности (Росстат), в России перерабатывается только 9% пластиковых отходов, остальные отправляются на свалки или сжигаются [2]. Основным препятствием для эффективной переработки является неразвитая система сортировки и сбора отходов. Отсутствие необходимой инфраструктуры и передовых технологий не позволяет в полной мере использовать вторичные ресурсы.

Цель данной статьи - анализ современных методов переработки пластиковых отходов и оценка их эффективности в решении глобальной проблемы загрязнения окружающей среды пластиком.

Согласно данным исследования [3], механическая переработка может применяться только к определенным термопластам, таким как полиэтилен, полипропилен и полиэтилентерефталат, в то время как смешанные потоки отходов, как правило, сжигаются или захораниваются.

Химическая переработка — перспективное направление, которое позволяет преодолеть ограничения механической переработки. Этот подход преобразует полимеры в их мономеры или другое химическое сырье с помощью процессов деполимеризации, пиролиза, газификации, гликолиза, метанолиза, сольволиза или биокаталитического разложения. Главное преимущество химической переработки — восстановление качества материалов до уровня первичных пластиков с устранением примесей. Согласно исследованию [3], химическая переработка предлагает способ переработки смешанных и низкокачественных пластиковых отходов, в частности полиолефинов (полиэтилен и полипропилен), которые

составляют более 60% мировых пластиковых отходов и являются наиболее сложными для переработки. Однако высокая энергоёмкость, большие капиталовложения и необходимость сортировки сырья делают её менее конкурентоспособной по сравнению с производством первичных полимеров.

Инновации в химической переработке направлены на повышение энергоэффективности и экологичности процесса. Среди наиболее перспективных направлений низкотемпературная плазменная переработка при атмосферном давлении, способная разлагать полимерные цепи без необходимости тщательной сортировки или предварительной обработки. Плазменные процессы потребляют меньше энергии, чем традиционный пиролиз, и превращают пластиковые смеси в повторно используемые углеводородные продукты. Кроме того, каталитические и растворительные процессы деполимеризации оптимизируются для достижения, практически, замкнутого цикла переработки с минимальными выбросами. Происходит переход от сжигания и механической переработки к химической, где отходы становятся ценным сырьём для нефтехимической промышленности.

Термические методы (пиролиз и газификация) применяются для переработки сильно загрязнённых отходов. Пиролиз преобразует пластмассы в масла, воски и газы при температуре 400–700 °C в отсутствие кислорода, в то время как газификация работает при более высоких температурах (до 1300 °C) для производства синтез-газа, который может быть преобразован в топливо или мономеры. Хотя эти процессы позволяют полностью разложить сложные материалы, они ограничены высоким энергопотреблением, необходимостью очистки дымовых газов и экологическим контролем токсичных выбросов. Ожидается, что они будут играть переходную роль до тех пор, пока химическая переработка не станет более рентабельной.

По данным ежегодного аналитического отчета Plastics Europe [4], ежегодно в Европе перерабатывается около 10 миллионов тонн пластиковых отходов, из которых 98% обрабатываются механически и только около 2% — химически. Тем не менее, тенденция явно показывает сдвиг в сторону увеличения доли химической переработки, которая рассматривается как приоритетное направление на следующее десятилетие. ЕС планирует к 2030 году достичь 30% содержания переработанного сырья в упаковке, внедряя новые технологии: каталитический пиролиз, сольволитическую деполимеризацию и плазменные процессы.

Итак, в России механическая переработка остается основой существующей инфраструктуры управления отходами, обеспечивая наиболее доступный метод повторного использования полимеров. В то же время, химическая переработка открывает возможности для переработки сложных и загрязнённых материалов. Согласно Национальной стратегии

РФ в области обращения с отходами, к 2030 году [5] планируется вернуть в экономический оборот не менее 25% промышленных и потребительских отходов. С 2025 года вводится обязательное содержание вторичного сырья в упаковке: 5% в полиэтиленовой и 8% в ПЭТ-таре. Эти меры стимулируют развитие технологий переработки и экологически устойчивого производства. Развитие энергоэффективных технологий переработки поможет создать замкнутые системы производства и потребления, что усилит инновационный потенциал России в глобальной зеленой экономике.

Литература

1. Fraser, M. Circularity gap report / M. Fraser, Á. Conde, L. Haigh / The Circularity Gap Reporting Initiative 2024.– 2024. – 7 с.
2. Министерство экономического развития РФ «Прогноз социально-экономического развития Российской Федерации на 2023 год и на плановый период 2024 и 2025 годов». – 2023. – 25 с.
3. Schade A. Plastic Waste Recycling – A Chemical Recycling Perspective // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. — 2024. — Vol. 12. — P. 12270–12288.
4. Plastics Europe. Plastics – the Facts 2023: An analysis of European plastics production, demand and waste data [Электронный ресурс]. URL: <https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2023/10/Plasticsthefastfacts2023-1.pdf> (дата обращения: 15.10.2025).
5. Указ Президента РФ от 21.07.2020 года № 474 «О национальных целях развития Российской Федерации на период до 2030 года»//Собрание законодательства РФ. — 4 стр.

УДК 504.4.054

МАГНИТОСОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ АНИОННЫХ ПАВ

Голов Д. А., Ольшанская Л. Н.

Федеральное государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени
Гагарина Ю.А.» г. Саратов, Россия

Аннотация. В работе представлены исследования по очистке модельных растворов, загрязненных поверхностно-активными веществами: лаурилсульфатом натрия (SLES) и лауретсульфатом натрия (SLS) композиционным материалом на основе хитозана и магнитных частиц Fe_3O_4 , извлеченных из отходов гальванического производства. Полученные результаты с учетом биологической безопасности хитозана позволяют рекомендовать его для использования в системах очистки загрязненных анионными поверхностно-активными веществами вод.

Ключевые слова: магнитосорбенты, поверхностно-активные вещества, хитозан, сточные воды, флокулянты, тяжелые металлы

CHITOSAN-BASED MAGNETOSORBENT FOR WASTEWATER TREATMENT FROM ANIONIC SURFACTANTS

Golov D. A., Olshanskaya L. N.

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia

Abstract. The scientific article presents laboratory studies on the purification of model solutions contaminated with surfactants: sodium lauryl sulfate (SLES) and sodium laureth sulfate (SLS) with a composite material based on chitosan and Fe_3O_4 magnetic particles extracted from electroplating waste. The results obtained, taking into account the biological safety of chitosan, make it possible to recommend it for use in water treatment systems contaminated with anionic surfactants.

Keywords: magnetosorbents, surfactants, chitosan, wastewater, flocculants, heavy metals

Загрязнение водоемов промышленными и коммунальными сточными водами представляет собой серьезную экологическую угрозу. Неочищенные стоки могут содержать высокоопасные вещества: тяжелые металлы, пестициды, красители, нефтепродукты, а также поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые ухудшают качество воды и являются факторами гибели водных организмов. Существует высокий риск, поступления этих токсичных соединений в организм человека через трофическую цепь (при употреблении в пищу гидробионтов), либо с питьевой водой, что может индуцировать развитие злокачественных заболеваний [1, 2]. В связи с этим актуальной задачей является поиск новых, эффективных и экологически безопасных сорбентов и флокулянтов для очистки воды. Наиболее перспективными в этой области являются материалы, обладающие высоким потенциалом биораспада. В последнее время в научных источниках отмечается высокая эффективность в качестве сорбента природного, биоразлагаемого и нетоксичного аминополисахарида — хитозана. Его молекулярная структура, содержащая большое количество реакционноспособных функциональных групп, позволяет проводить различные модификации. Хитозан способен эффективно связывать и удерживать как неполярные соединения (например, белки и красители), так и ионы металлов [2, 3]. Несмотря на потенциал, применение хитозана для удаления ПАВ из воды изучено недостаточно. Данное исследование демонстрирует, что этот биополимер можно рассматривать в качестве эффективного сорбента для анионных поверхностно-активных веществ, что открывает перспективы для создания на его основе композиционных материалов для очистки сточных вод.

Гальваническое покрытие широко используется в качестве электрохимического метода защита различных изделий из металла от неблагоприятных внешних воздействий, приводящих к разрушению, таких как влага (коррозионные процессы), химические реагенты. В цехах гальванической обработки образуется большое количество сточных вод, после очистки которых преимущественно физико-химическими методами остаются твердые отходы, называемые гальваническим шламом. Гальванический шлам представляет собой один из наиболее высокотоксичных видов отходов. Основную опасность представляют

содержащиеся в составе гальванических шламов в высоких концентрациях соединения тяжелых металлов – гидроксиды никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$, цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$, меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и других, а также непостоянство их состава, которое определяется технологическими особенностями гальванизации и методами очистки гальванических стоков [4, 5]. В настоящее время приоритетно значение имеет разработка альтернативных и эффективных методов снижения воздействия на окружающую среду и извлечения ценных компонентов, содержащихся в гальванических отходах, имеет ключевое значение.

Ранее произведенные нами исследования показали высокую эффективность очистки чистым хитозаном модельных растворов, загрязненных анионными поверхностно-активными веществами. Цель данного исследования заключалась в создании и исследовании сорбционных свойств композиционного материала на основе хитозана по отношению к АПАВ [6]. Для определения содержания АПАВ в анализируемых растворах при флокуляции их хитозаном использовали методику «ПНД Ф 14.1:2:4.15-95» [7-8], заключающуюся в построении градуировочного графика, качество которого контролировали коэффициентом корреляции ($R^2=0,997$).

Основной интерес дальнейшего исследования представляло использование ценных компонентов из отходов гальванического производства в качестве магнитной составляющей сорбционного материала на основе хитозана. Гальванический шлам, полученный после ванн никелирования, был предоставлен предприятием ОАО «Роберт-Бош-Саратов», его состав и внешний вид представлены на рисунках 1–2.

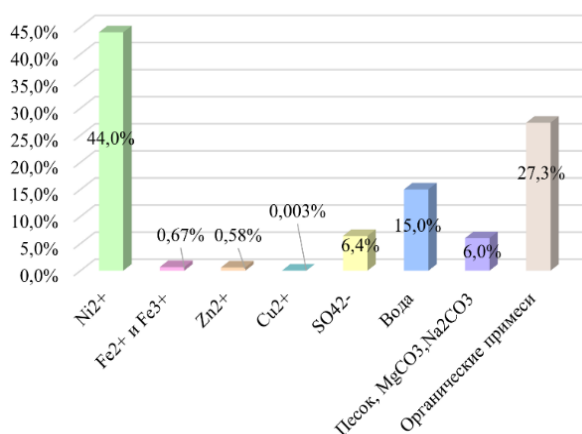


Рисунок 1 – Состав гальванического шлама из ванн химического никелирования



Рисунок 2 – Гальваношлам после ванн никелирования предприятия ОАО «Метеор»

Обрабатываемый шлам, содержащий ионы железа и никеля, изначально не имел четкой структуры и обладал повышенной влажностью, это характеризовалось в его пластичности и пастообразности, что затрудняло работу с ним, это было исправлено обезвоживанием и последующим измельчением до мелкой фракции для большего удобства. После навеску порошка помещали в термостойкий стакан, растворяли в дистиллированной воде (1,25:1 по

массе) с постоянным перемешиванием до суспендированного состояния в условиях вытяжного шкафа. Чтобы отделить минеральные компоненты от присутствующих в смеси ионов Ni^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} осуществляли кислотную обработку H_2SO_4 (концентрированная) с доведением водородного показателя до равновесной концентрации ионов водорода $-\lg[10^{-2}]$. При этом наблюдалось большое выделение энергии (происходило нагревание, которое постоянно контролировалось путем охлаждения и перемешивания), образующиеся сульфатные соединения FeSO_4 (II) и NiSO_4 (II) переходили в жидкую фазу в то время, как минеральные компоненты гальваношламов оседали на дно за счет гравитационных сил. Для перевода соединений железа и никеля в нерастворимые соединения проводили обработку щелочью – одномолярным раствором гидроксида натрия с образованием натриевой сернокислой соли и нерастворимых гидроксидов металлов. Последовательно кислотно-щелочной обработкой [12] в нерастворимую форму с учетом начала процесса осаждения и полным осаждением были переведены ионы Fe^{3+} (начало осаждения – при $\text{pH}=1,5$; полное осаждение – при $\text{pH}=4,1$) Fe^{2+} (начало – при $\text{pH}=6,5$; полное – при $\text{pH}=9,7$) и Ni^{2+} (начало – при $\text{pH}=6,7$; полное – при $\text{pH}=9,5$).

После получения гидроксидов железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ необходимо было перевести их в магнитные формы – гематит Fe_2O_3 (окись железа (III)) или маггемит Fe_3O_4 (железная окалина) для модификации хитозановой структуры. Как известно, маггемит обладает большей биосовместимостью, биоразлагаемостью, а также более сильными магнитными свойствами, поэтому разложение гидроксидов проводили при условиях преимущественного образования Fe_3O_4 . Для этого удаляли из полученных порошков влагу путем просушивания в печи, а после гидроокиси железа подвергались высокотемпературному разложению до Fe_3O_4 . Результаты обработки гидроксидов железа (II и III) представлены на рисунках 3–4.



Рисунок 3 – Гидроксид железа, полученный после кислотно-щелочной обработки гальванического шлама



Рисунок 4 – Железная окалина (маггемит) Fe_3O_4 , обладающая магнитными свойствами

После получения магнитных частиц проводилось создание модификационной структуры с хитозаном. Для этого осуществляли протонирование 1 г хитозана путем растворения в 60 cm^3 5 % раствора уксусной кислоты (CH_3COOH) при постоянном перемешивании на магнитной мешалке в течение 4 часов при 1000 об/мин при комнатной

температуре до полного растворения биополимера и образования гелеобразной структуры. На следующем этапе к раствору хитозана добавляли магнитные частицы маггемита Fe_3O_4 и перемешивали в течение 2 часов при 1700 об/мин. Для формирования магнитных гранул хитозана, готовили 1000 см³ 8 %-го раствора NaOH (2 моль/дм³). Для этого готовили навеску 80 г NaOH и растворяли в 1000 см³ воды, доводя до метки на колбе. После – осуществляли дозирование геля Хитозан/ Fe_3O_4 в раствор гидроксида натрия для получения гранул и оставляли на 24 часа. Полученные гранулы промывали дистиллированной водой до нейтрального значения водородного показателя $\text{pH}=7,0\pm 0,2$. Дальнейшая задача заключалась в укреплении связей между хитозаном и магнитными частицами, а также отверждении получившихся гелевых гранул путем обработки 2 % глутаровым альдегидом при 40 °С, после извлекали магнитным полем, промывали дистиллированной водой и сушили в печи при температуре 60 °С (рис. 5). В результате модификации были получены магнитные сферы хитозана размером 2,5–3 мм. После проведения процесса сшивки хитозана и магнитных частиц проводили исследования способностей полученного композиционного материала очищать модельные растворы АПАВ. Для этого готовили растворы SLS и SLES с концентрациями, превышающими ПДК в 2; 3; 4; 5 и 10 раз, погружали в них навески магнитных гранул хитозана на основе гальваношлама в количестве 1 г/100 см³.

После очистки анализировали пробы путем экстракционно-фотометрического метода (табл.1).

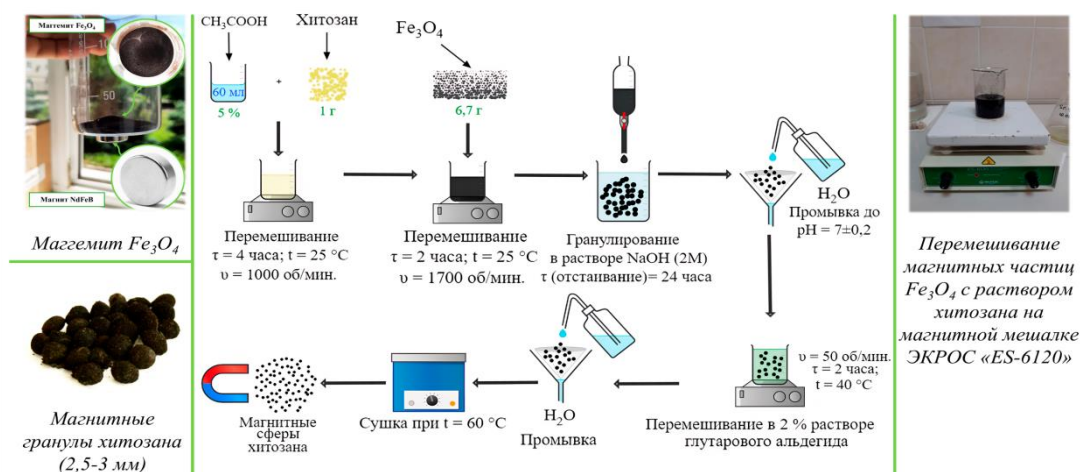


Рисунок 5 – Принципиальная схема процесса получения гранулированного композиционного материала на основе хитозана

Созданный в ходе исследования композиционный материал показал высокую эффективность удаления анионных поверхностно-активных веществ. Максимальные значения приходятся на взаимодействие с модельными растворами АПАВ в течение 0,5 часа, при этом концентрация поллютантов снижается в 18–30 раз при очистке воды от

лаурилсульфата натрия (95–97 %) и в 17–28 раз при очистке от лауретсульфата натрия.

Таблица 1 – Результаты анализа сорбционных свойств магнитных гранул хитозана на основе хитозана по отношению к SLS и SLES в зависимости от степени загрязненности при получасовом взаимодействии

| Наименование | Начальная концентрация АПАВ, мг/дм ³ *** | Эффективность очистки Э, % (от SLS) | Эффективность очистки Э, % (от SLES) |
|---|---|-------------------------------------|--------------------------------------|
| Магнитные гранулы хитозана на основе Fe ₃ O ₄ из гальваношлама* | 0,2 | 97,2±0,1 | 96,7±0,1 |
| | 0,3 | 96,6±0,1 | 96,2±0,1 |
| | 0,4 | 96,1±0,1 | 95,9±0,2 |
| | 0,5 | 95,8±0,1 | 95,6±0,1 |
| | 1,0 | 95,1±0,2 | 94,7±0,1 |
| Контроль** | 0,5 | 1,1±0,1 | 1,1±0,1 |

Примечание: *Время сорбции 0,5 часа; **Контролем служили неочищенные растворы поверхностно-активных веществ, отфильтрованные капроновым волокном; *** ПДКр.х. АПАВ = 0.1 мг/л;

Характеристика очистки материалом представлена на рисунках 6,7.

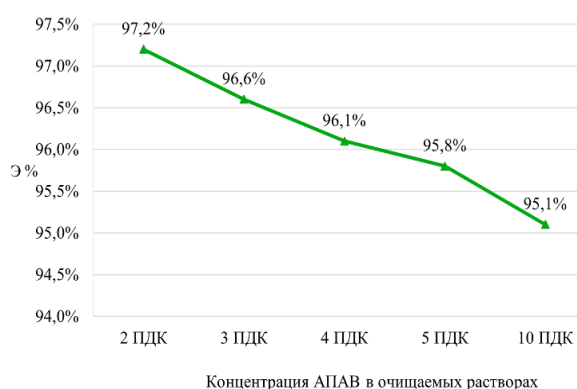


Рисунок 6 – Характеристика очистки модельных растворов от SLS магнитными гранулами хитозана

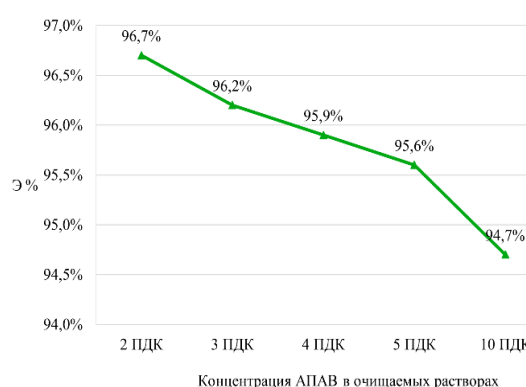


Рисунок 7 – Характеристика очистки модельных растворов от SLES магнитными гранулами хитозана

При использовании магнитного композиционного материала устанавливается концентрация анионных ПАВ в растворе гораздо ниже уровня ПДК, что обеспечивает практически полное удаление загрязняющего компонента (рис. 8).



Рисунок 8 – Удаление внешним магнитным полем магнитного хитозана из очищаемых растворов

Таким образом, создание сорбционных материалов на основе хитозана и полезных компонентов из отходов гальванического производства является перспективным направлением исследований. Полученные материалы способны высокоэффективно удалять анионные ПАВ из очищаемых вод. Кроме того, использование отходов гальванического производства для создания сорбентов способствует решению проблемы утилизации этих отходов и снижению негативного воздействия на окружающую среду.

Литература

1. Вохидова, Н.Р. Полимер металлические системы хитозана *BomVux mori* : монография / Н.Р. Вохидова, С.Ш. Рашидова. – Ташкент: Изд-во «Фан» Академии наук Республики Узбекистан, 2016. – 128 с.
2. Пятигорская, Н.В. Виды модификации хитозана путем использования различных дериватирующих агентов / Н.В. Пятигорская, В.С. Каргин, Г.Э. Бркич // Медико-фармацевтический журнал Пульс. 2021. Т. 23. № 4. – С. 23–30.
3. Гришин, А.А. Хитин и хитозан: химия, биологическая активность, применение / А.А. Гришин, Н.В. Зорина, В.И. Луцкий // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2014. № 1(6). – С. 18–29.
4. Утилизация гальваношламов сложного состава / Т. А. Трифонова, Н. В. Селиванова, О. Г. Селиванов [и др.] // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2012. – Т. 14 – № 5. – С. 849–851.
5. Stepanov, S. Efficiency of use of galvanic sludge in cement systems / S. Stepanov, N. Morozov, N. Morozova // Procedia Engineering. – 2016. – Vol. 165. – P. 1112–1117.
6. Голов, Д. А. Исследование флокуляционных, коагуляционных, сорбционных свойств хитозана по отношению к анионным поверхностно-активным веществам для анализа перспективности создания композиционных материалов для очистки вод / Д. А. Голов, Н. Б. Джундибетова, О. А. Арефьева // Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона. – 2023. – № 1(15). – С. 261–267.
7. Охрана труда в России. Методика измерения массовой концентрации анионных поверхностно-активных веществ в питьевых, поверхностных и сточных водах экстракционно-фотометрическим методом ПНД Ф 14.1:2:4.15– 95: официальный сайт. – 2023 – URL : <https://ohranatruda.ru/upload/iblock/e77/4293808613.pdf> (дата обращения: 21.01.2024). – Текст : электронный.
8. Ольшанская, Л. Н. Гальваношламы — как источник вторичных ресурсов для получения промышленных товаров / Л. Н. Ольшанская, Е. Н. Лазарева, Ю. В. Волошкина // Industrial Processes and Technologies. – 2023. – № 3 (8). С. 7–14

**СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО
МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ТЕРМОРЕАКТИВНОЙ МАТРИЦЫ
И ПЕРЕРАБОТАННОГО ФОСФОГИПСА**

¹Горячкин П.Д., ¹Щербина Н.А., ²Бычкова Е.В.

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва, Россия

²Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

Аннотация. Проведен анализ физико-механических свойств образцов полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы и переработанного многотоннажного отхода производства фосфорсодержащих удобрений. Установлено, что использование кремнийорганического модификатора АГМ-9 повышает физико-механические характеристики композита вследствие адгезионного взаимодействия между компонентами.

Ключевые слова: Полимерный композиционный материал, фосфогипс, эпоксидная матрица, кремнийорганический модификатор, физико-механические свойства

**PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITE MATERIAL BASED ON
THERMOREACTIVE MATRIX AND RECYCLED PHOSPHOROGYPSE**

¹Goryachkin P.D., ¹Shcherbina N.A., ²Bychkova E.V.

¹National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, Russia

²Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Engels, Russia

Abstract. The physical and mechanical properties of polymer composite samples based on an epoxy matrix and recycled large-tonnage waste from the production of phosphorus-containing fertilizers were analyzed. It was found that the use of the organosilicon modifier AGM-9 improves the physical and mechanical properties of the composite due to the adhesive interaction between the components.

Keywords: Polymer composite material, phospho-gypsum, epoxy matrix, organosilicon modifier, physical and mechanical properties

Высококачественные апатиты Кольского полуострова с их богатым содержанием фосфора — ценная основа для фосфорных удобрений. Однако их переработка сернокислотным методом (ежегодно перерабатывается 8,5 млн тонн) имеет серьёзный экологический недостаток — образование фосфогипса. Этот отход содержит фтор и фосфор, которые загрязняют окружающую среду: фтор проникает в почвенные воды, а пыль разносится ветром, создавая зону «экологического неблагополучия» вокруг предприятий [1].

Несмотря на обилие технических предложений по утилизации данного отхода, большинство из них сосредоточено на извлечении вредных примесей и редкоземельных

металлов с помощью минеральных кислот.

Преимуществом фосфатной руды в качестве источника редкоземельных элементов (РЗЭ) выступает минимальное, в сравнении с традиционными рудами, содержание радиоактивного тория (Th). В многотоннажный отход ФГ переходит до 85 % всех оксидов РЗЭ, содержащихся в природном концентрате (табл.1).

Таблица 1 – Анализ содержания РЗЭ в концентратах

| Источник | Оксиды РЗЭ, % от общего содержания | | | | | | | | |
|----------|------------------------------------|-------|-----|------|-----|-----|------|------|-------|
| | La+Ce | Nd+Pr | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Er | Y |
| ФГ | 66,5 | 22,1 | 2,3 | 0,6 | 1,8 | 0,2 | 0,9 | 0,3 | 3,5 |
| Лопарит | 78 | 20 | 0,9 | 0,08 | 0,6 | 0,4 | 0,12 | 0,02 | 0,023 |

Согласно разработанной дорожной карты «Технологии новых материалов и веществ» национального проекта, направление «Редкие и РЗМ» получило статус федерального.

Вторым направлением в дорожной карте, по каждому из которых разработан отдельный план мероприятий и целевые показатели, являются полимерные композиционные материалы. Ценность этих материалов заключается в технологичности при изготовлении изделий, хемо-, радиационной стойкости, легкости, относительно высокой прочности и др.

Ключевой задачей при утилизации фосфогипса является разработка рентабельного и комплексного решения, которое бы сочетали извлечение ценных редкоземельных элементов с использованием очищенного фосфогипса в строительной индустрии, а также, например, в качестве наполнителя для композитов. Такой подход не только снизит экологическую нагрузку, но и позволит сократить стоимость конечных композиционных материалов, одновременно повысив их качество.

Ранее в работах, нами была проведена оценка технологических возможностей использования, переработанного фосфогипса (ОФГ) в качестве наполнителя для создания композиционных материалов. Отмечено, что значительное уменьшение дисперсности образцов ФГ после выщелачивания позволяет использовать его как высокодисперсный наполнитель для создания полимерных композиционных материалов (ПКМ) различного функционального назначения [2].

Объектом исследования в работе является гипс технический марки А ТУ 2141-693-00209438-2015 из отвального ФГ Балаковского филиала АО «Апатит» (табл.2).

Предварительное извлечение РЗЭ из ФГ проводилось по стадиям: введение ФГ в минеральную кислоту (концентрация раствора 10-30 г/л); ультразвуковое воздействие в течение 15 мин, выдержка смеси при температуре $20\pm 50^{\circ}\text{C}$ в течение 60 мин с целью перевода РЗМ в раствор; разделение компонентов. Переработанный от РЗЭ ФГ (ОФГ),

применяемый в качестве наполнителя термостоек: его основные потери массы, составляющие 18% масс., наблюдаются в интервале температур 100-200°C и в дальнейшем с повышением температуры практически не изменяются [3].

Таблица 2 – Основные показатели технического гипса

| Наименование показателя | Норма для марки | | | Фактически по анализу |
|--|-----------------|----|----|-----------------------|
| | А | Б | В | |
| 1. Массовая доля сульфата кальция (CaSO_4), %, не менее | 50 | 60 | - | 51 |
| 2. Массовая доля воды | | | | |
| - общей, %, не более | - | - | 30 | 20 |
| - кристаллизационной, % | - | - | 7 | |
| - гигроскопической (сверхкристаллизационной), % не более | 20 | 28 | - | |
| 3. Массовая доля общих фосфатов в пересчете на оксид фосфора (P_2O_5), % | Не более 1,5 | | - | 0,7 |
| 4. Массовая доля водорастворимых фосфатов в пересчете на оксид фосфора (P_2O_5), % | Не более 0,6 | | | 0,04 |
| 5. Массовая доля фтористых соединений в пересчете на общий фтор, % | Не более 0,8 | | | 0,1 |

ОФГ в количестве от 5 до 20% масс вводили в термореактивную двухкомпонентную эпоксидную диановую смолу марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-93). В качестве отвердителя был выбран полиэтиленполиамин. Проведен анализ физико-механических свойств, полученных образцов полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы и ОФГ. Для отверждённых эпоксидных смол одними из важных физико-механических свойств являются прочность, модуль упругости, твёрдость, ударная вязкость.

В работе проанализированы изменение прочности (ΔG_p) и относительного удлинения при разрыве ($\Delta \epsilon$), модуля упругости (ΔE), твёрдости по Шору (ΔHS) относительно данных характеристик исходной ненаполненной отвержденной эпоксидной смолы (табл.3).

Таблица 3 – Результат изменения физико-механических свойств составов (в %) относительно исходной отвержденной ненаполненной смолы

| Состав, % масс | ΔG_p , % | $\Delta \epsilon$, % | ΔE , % | ΔHS , % |
|------------------------|------------------|-----------------------|----------------|-----------------|
| ЭД-20+ПЭПА* | 100 | 100 | 100 | 100 |
| ЭД-20+ПЭПА+ 10ФГ | 67 | 88 | 98 | 95 |
| ЭД-20+ПЭПА+ 20ФГ | 61 | 86 | 61 | 95 |
| ЭД-20+ПЭПА+ АГМ-9+10ФГ | 86 | 97 | 127 | 115 |

*Примечание: свойства отвержденной ненаполненной смолы взяты за 100%

Анализ полученных данных показал, что увеличение содержания наполнителя в

композиционном материале снижает прочность и относительное удлинение при разрыве образцов, что, видимо, связано с неравномерным распределением наполнителя в матрице и возникновением перенапряжений на границе раздела между ними.

Далее, в работе с целью повышения физико-механических свойств, применили кремнийорганический модификатор АГМ-9, который повышает адгезионное взаимодействие между различными фазами композиционного материала. Проведена оценка деформационно-прочностных свойств композиционного материала на основе эпоксидной матрицы и ОФГ, которая показала положительную динамику в изменении свойств конечного материала (табл.3).

В целом, результаты работы позволили сделать вывод о перспективности использования переработанного фосфогипса (ОФГ), после выщелачивания из него редкоземельных металлов, в качестве наполнителя термореактивной матрицы и о перспективности применения кремнийорганических модификаторов с целью повышения деформационно-прочностных свойств.

Литература

1. Вальков, А.В. К проблемам переработки фосфогипса / Вальков А.В., Щербина Н.А., Петров В.И., Ананьева Е.А. // Сборник: Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов ЕЛРПТ 2021. С. 23-32.
2. Щербина, Н.А. Перспективы использования очищенного фосфогипса в качестве наполнителя композитов / Щербина Н.А., Горячкин П.Д., Бычкова Е.В. Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов. Сборник материалов V Международной научной конференции молодых ученых. - Энгельс, 2023. – С. 218-223.
3. Щербина, Н.А. Термогравиметрическое исследование композиционного материала на основе термореактивной матрицы и фосфогипса после выщелачивания / Щербина Н.А., Крипак В.Р., Бычкова Е.В. // Современные технологии и автоматизация в технике, управлении и образовании: сборник трудов V Международной научно-практической конференции. Т. II. - Москва: НИЯУ МИФИ; Балаково : БИТИ НИЯУ МИФИ, 2023. - С. 32-35.

ИЗУЧЕНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ВИДОВ КОРРОЗИИ С ЦЕЛЬЮ ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ НЕФТЕПРОВОДОВ

¹Ким В.С., ²Староконь И.В.

¹Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», г. Москва, Россия

Аннотация. Статья посвящена систематизации знаний о коррозии металлов в контексте морской добычи углеводородов. В работе детально классифицированы виды коррозии по механизму (химическая и электрохимическая), морфологии разрушения (равномерная и локальная) и условиям протекания.

Ключевые слова: коррозия, классификация, химическая коррозия, локальная, морфологический признак, условия протекания, электрохимическая коррозия

STUDY OF LOCAL TYPES OF CORROSION IN ORDER TO ENSURE THE SAFE OPERATION OF OIL PIPELINES

¹Kim V.S., ²Starokon I.V.

¹Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University
of Saratov, Engels, Russia

²National University of Oil and Gas Gubkin University, Moscow, Russia

Abstract. The article systematizes knowledge on metal corrosion in the context of offshore hydrocarbon production. It provides a detailed classification of corrosion types by mechanism (chemical and electrochemical), failure morphology (uniform and localized), and environmental conditions.

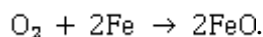
Keywords: corrosion, classification, chemical corrosion, local, morphological feature, conditions of occurrence, electrochemical corrosion

Коррозия является одним из наиболее серьёзных факторов, влияющих на долговечность и безопасность эксплуатации оборудования и конструкций на морских месторождениях. Агрессивная морская среда создает уникальные условия, которые ускоряют разрушение металлов и других материалов, используемых в шельфовой добыче углеводородов.

Коррозионные процессы делятся на две основные группы — химическую и электрохимическую — в зависимости от физико-химической природы или механизма протекания, а также от агрессивности среды [1].

Химическая коррозия представляет собой реакцию металла с коррозионной средой, при

которой окисление металла и восстановление окислителя происходят одновременно в едином процессе, например:



Принципиальное различие между электрохимической и химической коррозией заключается в механизме протекания процесса. В случае электрохимической коррозии разрушение металла осуществляется посредством многостадийного процесса, включающего:

1. Ионизацию атомов металла (окислительная стадия);
2. Перенос электронов;
3. Восстановление окислительного компонента коррозионной среды [4].

Подобный тип коррозии характерен для электролитических сред (водные растворы, расплавы солей), а также наблюдается при атмосферном, морском и почвенном воздействиях.

Следует отметить, что в реальных условиях зачастую наблюдается совместное протекание химического и электрохимического механизмов коррозии.

Рассмотрим классификацию коррозионных поражений по морфологическим признакам. С точки зрения топографии разрушения, коррозионные процессы подразделяются на два основных типа:

1. Равномерная (общая) коррозия – характеризуется относительно однородным распределением продуктов коррозии по всей поверхности металла.
2. Локальная (местная) коррозия – проявляется в виде отдельных очагов разрушения.

Правильная идентификация типа коррозионного поражения имеет принципиальное значение для количественной оценки степени деградации материала и выбора адекватных методов антикоррозионной защиты [1].

Общая коррозия (рис.1, а-в), в свою очередь, классифицируется на следующие подвиды:

- Равномерная коррозия (рис. 1, а) – с постоянной скоростью по всей поверхности;
- Неравномерная коррозия (рис.1, б) – с варьирующей скоростью разрушения;
- Избирательная коррозия (рис.1, в) – преимущественное разрушение отдельных структурных составляющих сплава (примеры: децинкификация латуни, графитизация чугуна).



Рисунок 1 – Основные типы разрушения металлов [5]

Локальная коррозия характеризуется избирательным поражением отдельных участков металлической поверхности.

В зависимости от морфологии и механизма разрушения выделяют следующие ее разновидности:

1. Коррозия пятнами (рис. 2, г) – образование отдельных макроскопических участков коррозионного поражения. Типичный пример – коррозия латуни в морской воде.

2. Язвенная коррозия (рис.2, д) – формирование глубоких локальных дефектов (язв) с диаметром, превышающим их глубину. Характерна для стальных конструкций в грунтовых условиях.

3. Питтинговая коррозия (от англ. pit – точка) (рис. 2, е) – образование глубоких точечных поражений при сохранении пассивности основной поверхности. Критерием отличия от язвенной коррозии служит соотношение диаметра к глубине поражения (d/h). Наблюдается в аустенитных нержавеющих сталях в хлоридсодержащих средах [2].

4. Сквозная коррозия (рис. 2, ж) – частный случай язвенной или питтинговой коррозии, приводящий к перфорации тонкостенных конструкций.

5. Нитевидная коррозия (рис.2, з) – распространение коррозионного поражения по направленным траекториям. Типична для систем с нарушенными лакокрасочными покрытиями.

6. Подповерхностная коррозия (рис. 2, и) – развитие коррозионного процесса в подповерхностных слоях при визуально сохранной внешней поверхности.

7. Межкристаллитная коррозия (рис. 2, к) – селективное разрушение по границам зерен. Приводит к катастрофическому снижению механических свойств при сохранении макроскопической целостности. Характерна для алюминиевых сплавов, аустенитных нержавеющих сталей и углеродистых сталей.

8. Ножевая коррозия (рис.2, л) – локализованное поражение в виде узкой зоны, характерное для сварных соединений сталей в агрессивных средах (например, стали 0X18H10T в концентрированной азотной кислоте).

9. Коррозионное растрескивание (рис. 2, м) – образование трещин под действием коррозионной среды и механических напряжений. Отличается транскристаллитным или межкристаллитным характером распространения. Представляет особую опасность вследствие скрытого характера развития.

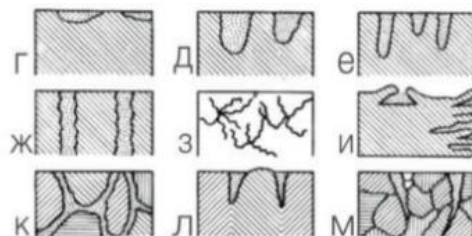


Рисунок 2 – Типы разрушений металлов [3]

Классификация коррозии по условиям протекания и типу коррозионной среды включает следующие основные виды:

Газовая коррозия — процесс окисления металлов в газовых средах при высоких температурах. Характерна для процессов горячей обработки металлов.

Атмосферная коррозия — это разрушение металлов под влиянием природных или промышленных условий окружающей среды. Включает процессы ржавления стальных конструкций и коррозию алюминиевых сплавов.

Жидкостная коррозия – как в растворах электролитов, так и в неэлектропроводных жидкостях;

Подземная коррозия – разрушение в почвенных и грунтовых условиях.

Водородное охрупчивание – снижение пластичности вследствие наводороживания (например, стали в сероводородсодержащих средах, например, в сырой нефти).

Структурная коррозия – обусловлена гетерогенностью металлической структуры (графит в чугунах, карбиды в сталях).

Проведенный анализ классификации коррозионных процессов и механизмов разрушения в условиях морской среды позволил выявить наиболее критичные направления для дальнейших исследований. Установлено, что оптимальным решением является целенаправленное изучение локальных видов коррозии, так как эти виды характеризуются скрытым развитием и приводят к наиболее катастрофическим последствиям для оборудования морских месторождений, представляя прямую угрозу промышленной безопасности.

Литература

1. Коррозионное разрушение металла нефтегазопроводных труб в процессе эксплуатации и при лабораторных испытаниях/ С. С. Петров и [др.] //Нефтегазовое дело. – 2020. – Т. 18. – №. 4. – С.102-112
2. Маркин, А.Н. CO₂-коррозия нефтепромыслового оборудования / А.Н. Маркин, Р.Э. Низамов. - М.: ОАО "ВНИИОЭНГ", 2003. - 188 с.
3. Melchers, R. E. Internal corrosion of seabed 'parked' steel oil and gas pipelines //Ocean Engineering. – 2023. – Т. 276. – PP. 114-145
4. Ilman, M. N. Analysis of internal corrosion in subsea oil pipeline/ M. N. Ilman et al.//Case studies in Engineering Failure Analysis. – 2014. – Т. 2. – №. 1. – PP. 1-8.
5. Медведева, М.Л. Коррозия и защита от коррозии оборудования при переработке нефти и газа. – М.: Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2005. – 256 с.

АНАЛИЗ СВОЙСТВ АУСТЕНИТНО-ФЕРРИТНЫХ СТАЛЕЙ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ДЛЯ ОБОРУДОВАНИЯ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

¹Ким М.А., ²Уткин И.Ю.

¹Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждения высшего образования «Российский университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», г. Москва, Россия

Аннотация. В данной статье изложено комплексное описание аустенитно-ферритных (дуплексных) сталей - уникальных материалов, сочетающих в своей структуре две фазы: аустенит и феррит. Материал содержит детальную классификацию дуплексных сталей по химическому составу, выделяя три основные группы, а также особое внимание уделяется механическим свойствам и структурно-фазовому составу.

Ключевые слова: аустенитно-ферритные стали, дуплексные стали, классификация, химический состав, фаза, механические характеристики, рост зерна, класс стали

ANALYSIS OF THE PROPERTIES OF AUSTENITIC-FERRITIC STEELS USED FOR EQUIPMENT IN THE CHEMICAL INDUSTRY

¹Kim M.A., ²Utkin I.Yu.

¹Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University
of Saratov, Engels, Russia

²National University of Oil and Gas Gubkin University, Moscow, Russia

Abstract. This article provides a comprehensive description of austenitic-ferritic (duplex) steels - unique materials combining two structural phases: austenite and ferrite. The material contains a detailed classification of duplex steels by chemical composition, distinguishing three main groups, with special attention paid to mechanical properties and structural-phase composition.

Keywords: austenitic-ferritic steels, duplex steels, classification, chemical composition, phase, mechanical properties, grain growth, steel grade

Аустенитно-ферритные (дуплексные) стали - высоколегированные стали, основу структуры которых составляют две фазы: аустенит и феррит. Количество каждой из них обычно от 40 до 60%. В связи с этим признаком за рубежом такие стали называли дуплексными.

Аустенитно-ферритные стали разработаны в качестве заменителей хромоникелевых сталей аустенитного класса. Их коррозионная стойкость во многих агрессивных средах обеспечивается за счет высокого содержания хрома, порядка 20 процентов [1].

Основными потребителями являются: нефтедобывающий и нефтеперерабатывающий сектор, отрасль, энергетическая промышленность.

Химический состав. В соответствии с СТО ИНТИ S.00.2-2023 «Стали специальные коррозионностойкие аустенитно-ферритного класса», разработанным институтом нефтяного машиностроения «ВНИИНЕФТЕМАШ», данные материалы подразделяются на три группы в зависимости от степени легирования [3]:

1. Аустенитно-ферритные нержавеющие стали с низким уровнем легирования. Данные материалы содержат массовые доли Cr в пределах от 20 до 23 %, Ni от 1,5 до 4,5% и N в количестве от 0,10 до 0,20 %.

2. Аустенитно-ферритные нержавеющие стали, которые содержат в среднем 22% Cr, 5% Ni, 3% Mo, 0,15% N.

3. Аустенитно-ферритные нержавеющие стали, которые содержат массовую долю Cr в пределах от 25 до 26%, Ni – от 5,5 до 7,0 %, Mo – 4%, N – 0.25%. Данную группу материалов в отличие от двух предыдущих групп ДКС относят к «супердуплексным» сталям.

В СТО ИНТИ S.00.2-2023 приведена соответствующая классификация марок аустенитно-ферритных сталей в зависимости от их принадлежности к каждой конкретной группе материалов и требований, предъявляемых по химическому составу (табл.1).

Таблица 1 – Химический состав дуплексных сталей (СТО ИНТИ S.00.2) [2]

| Марка стали по AISI (UNS)/ EN или стандарту РФ | Массовая доля химического элемента, %, в пределах или не более | | | | | | | | | | PREN, %, в пределах |
|---|--|----------|------|-------------|-------------|----------|-------------|--------|-------|------------------------|---------------------|
| | C | Mn | Si | Cr | Ni | Mo | Ti | S | P | Прочие элементы | |
| I группа – дуплексные нержавеющие стали пониженного легирования | | | | | | | | | | | |
| 08X21H6M2 Т ГОСТ 5632 | 0,08 | 0,80 | 0,80 | 20,0 - 22,0 | 5,5- 6,5 | – | 0,20 - 0,40 | 0,025 | 0,035 | W 1,80-2,50 | 23,0-26,1 |
| S32101/1.4162 S32550/1.4507 | 0,04 | 4,0- 6,0 | 1,00 | 21,0- 22,0 | 1,35 - 1,70 | 0,1- 0,8 | – | 0,03 | 0,04 | Cu 0,1-0,8 N 0,20-0,25 | 24,5-28,6 |
| II группа – дуплексные нержавеющие стали | | | | | | | | | | | |
| 03X22H5A М3 ГОСТ 5632 | 0,03 | 2,0 | 1,00 | 21,0- 23,0 | 4,5- 6,5 | 2,5- 3,5 | – | 0,015 | 0,03 | N 0,08-0,20 | 30,9-38,1 |
| III группа – супердуплексные нержавеющие стали | | | | | | | | | | | |
| S32550/ 1.4507 | 0,04 | 1,50 | 1,00 | 24,0 - 27,0 | 4,0 - 6,5 | 2,9- 3,9 | – | 0,03 0 | 0,04 | Cu 1,5-2,5 N 0,10-0,25 | 35,2-43,9 |

Механические характеристики. Наличие в стали феррита и аустенита препятствуют росту зерна и пластической деформации, что обуславливает более высокую прочность данного класса материалов в сравнении с другими видами коррозионностойких сталей.

На рисунке 1 показаны диаграммы растяжения различных классов коррозионностойких сталей.

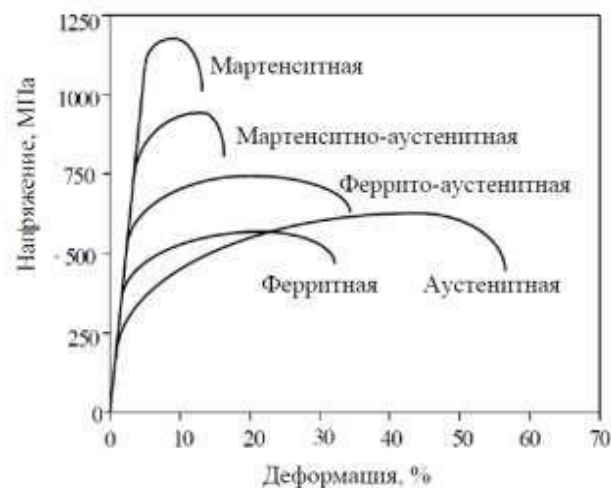


Рисунок 1 – Диаграмма растяжения различных классов сталей [4]

Механические свойства аустенитно-ферритных сталей характеризуются благоприятным сочетанием прочности и пластичности. Предел текучести может достигать 450-750 МПа при этом сохраняется достаточная пластичность (относительное удлинение 30-35%) и высокая ударная вязкость.

Важной особенностью данных сталей является сохранение механических свойств при отрицательных температурах, а высокая циклическая прочность и сопротивление усталости делают эти материалы особенно привлекательными для применения в подводных трубопроводных системах, подверженных переменным нагрузкам.

Структурно-фазовый состав. Двухфазная структура этих сталей формируется в результате тщательно контролируемого металлургического процесса. Формирование структуры ДКС начинается при кристаллизации, когда первоначально образуется феррит, а затем, при охлаждении, часть феррита трансформируется в аустенит. Этот процесс управляется, как химическим составом стали, так и параметрами термической обработки. Ферритная составляющая обеспечивает высокую прочность и стойкость к коррозионному растрескиванию под напряжением. Феррит, обогащенный хромом и молибденом, создает основу для формирования защитной пассивной пленки. Однако избыточное содержание феррита может привести к охрупчиванию материала, особенно при длительной эксплуатации при повышенных температурах.

Аустенитная фаза отвечает за пластичность и вязкость материала. Благодаря присутствию аустенита дуплексные и другие группы аустенитно-ферритных сталей сохраняют работоспособность при отрицательных температурах и обладают высокой стойкостью к ударным нагрузкам. Кроме того, аустенит способствует повышению сопротивления общей коррозии и препятствует распространению коррозионных трещин [5].

На основании проведенного анализа характеристик аустенитно-ферритных сталей установлено, что оптимальным направлением для дальнейшего исследования являются супердуплексные стали, так как в сравнении с другими группами они обладают более высокой коррозионной стойкостью и механической прочностью, что позволит существенно расширить области эффективного применения в ответственных конструкциях разных сфер промышленности.

Литература

1. Металловедение и термическая обработка сварных соединений : учебное пособие для вузов / Л. А. Ефименко, А. К. Прыгаев, О. Ю. Елагина. - Москва : Логос, 2007. - 456 с.
2. СТО ИНТИ S.00.2-2023 Стали специальные коррозионно-стойкие аустенитно-ферритного класса. Общие технические требования. – [текст]. – Москва: АНО "Институт нефтегазовых технологических инициатив", 2023. — 30 с.
3. Седухин, В.В. Совершенствование химического состава и технологии выплавки дуплексной марки стали, легированной азотом, в открытой индукционной печи : дис. ... кандидата технических наук : 2.6.2. / Седухин Вадим Валерьевич; [Место защиты: ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»]; Диссовет 24.2.437.01 (Д 212.298.01)]. - Челябинск, 2023. - 25 с.
4. Левина, А.В. Формирование структуры, фазового состава и свойств при термическом и деформационном воздействии аустенитно-ферритной стали 03X14H10K5M2ЮТ2 для упругих элементов: дис... кандидата технических наук: 05.16.01 / Левина Анна Владимировна; [Место защиты: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»]. – Екатеринбург, 2015. – 145 с.
5. Charles J. Duplex Stainless Steels- a Review after DSS '07 held in Grado //steel research international. – 2008. – Т. 79. – №. 6. – С. 455-465.

УДК 628.543:66.095.3

ПРИМЕНЕНИЕ ЛАБОРАТОРНОГО ГЕНЕРАТОРА ФЕРРАТОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ МИКРОПЛАСТИКА ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

¹Киреев С.Ю., ²Штепа В.Н., ²Шинкевич К.С., ¹Крылов В.А.

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждения высшего образования «Пензенский государственный университет», г. Пенза, Россия

² Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск, Республика Беларусь

Аннотация. В статье рассмотрено применение лабораторного генератора ферратов (Fe(VI)) для решения экологических проблем, связанных с загрязнением водных сред микропластиком — продуктом деградации полимерных композитов и отходов. Разработанная модульная установка обеспечивает электрохимический синтез Fe(VI) in situ с выходом по току 78% при оптимальных параметрах (плотность тока 10 мА/см², pH 12, T=25°C). Эксперименты продемонстрировали эффективность удаления микропластика (полиэтилен, 100 мкм) на уровне 75%, а также антибиотиков и красителей (86–96%). Технология способствует рециклингу полимерных отходов за счет их окислительной деградации до нетоксичных продуктов, минимизируя риски для экосистем. Используются

доступные методы анализа (спектрофотометрия, турбидиметрия). Перспективы — интеграция с IoT для мониторинга и возобновляемой энергией.

Ключевые слова: ферраты, микропластик, рециклинг отходов, экологическая безопасность, электрохимический синтез, очистка воды

APPLICATION OF A LABORATORY FERRATE GENERATOR FOR MICROPLASTIC REMOVAL FROM AQUEOUS MEDIA

¹Kireev S.Yu., ²Shtepa V.N., ²Shinkevich K.S., ¹Krylov V.A.

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Penza State University, Penza, Russia

²Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

Abstract. The article considers the application of a laboratory ferrate (Fe(VI)) generator to address environmental issues related to the contamination of aqueous media with microplastics — a degradation product of polymer composites and waste. The developed modular installation ensures electrochemical synthesis of Fe(VI) in situ with a current yield of 78% under optimal parameters (current density 10 mA/cm², pH 12, T=25°C). Experiments demonstrated the efficiency of microplastic removal (polyethylene, 100 µm) at 75%, as well as antibiotics and dyes (86–96%). The technology promotes the recycling of polymeric waste through their oxidative degradation to non-toxic products, minimizing risks to ecosystems. Accessible analysis methods (spectrophotometry, turbidimetry) were used. Prospects include integration with IoT for monitoring and renewable energy.

Keywords: ferrates, microplastic, waste recycling, environmental safety, electrochemical synthesis, water purification

Загрязнение водных экосистем микропластиком, возникающим при деградации полимерных композитов и отходов переработки, представляет одну из ключевых экологических угроз XXI века. Ежегодно в окружающую среду поступает более 100 тыс. тонн полимерных отходов, включая фрагменты полиэтилена и полипропилена, которые накапливаются в водоемах, нарушая пищевые цепи и способствуя токсичному воздействию на гидробионты [1, 2]. Традиционные методы рециклинга, такие как механическая сортировка или пиролиз, часто неэффективны для удаления микропластика из стоков из-за его коллоидных свойств и устойчивости к биodeградации. В этом контексте ферраты железа (Fe(VI)) привлекают внимание как многофункциональный реагент, сочетающий окисление, коагуляцию и дезинфекцию, что позволяет интегрировать процессы очистки с рециклингом полимерных отходов.

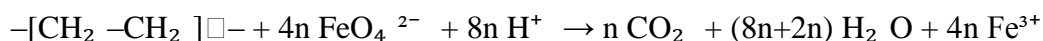
Лабораторный генератор ферратов, разработанный авторами, ориентирован на малообъемные эксперименты (50–200 мл) и обеспечивает синтез Fe(VI) in situ без токсичных побочных продуктов, таких как диоксины. Это решение соответствует принципам технической безопасности и устойчивого развития, минимизируя энергозатраты (до 1,2 Вт·ч/л) и используя доступные материалы (железная стружка Ст3). Цель работы — оценка эффективности генератора для удаления микропластика и сопутствующих загрязнителей

(антибиотиков, красителей), с акцентом на экологическую безопасность и рециклинг.

Ферраты (Fe(VI)) характеризуются высоким редокс-потенциалом (+2,2 В в щелочной среде), что обеспечивает окисление полимерных цепей микропластика по следующей упрощенной схеме:



Для полиэтилена ($-\text{[CH}_2-\text{CH}_2\text{]}_n-$) процесс деградации включает разрыв C–C связей с образованием CO_2 и H_2O :



Термодинамический расчет ($\Delta G^\circ \approx -210$ кДж/моль) подтверждает спонтанность реакции при концентрации Fe(VI) 3–5 мг/л [3]. Продукты восстановления — гидроксиды $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — способствуют коагуляции фрагментов микропластика (>10 мкм), облегчая их осаждение и последующий рециклинг. В отличие от озонирования или хлорирования, Fe(VI) не формирует галогенированные токсины, обеспечивая экологическую безопасность.

Конструкция генератора включает анодный модуль с железной стружкой в перфорированном полимерном контейнере, катод из нержавеющей стали (площадь 50 см²) и брезентовую диафрагму для разделения пространств [4]. Электролит — 0,5–1 М NaOH (pH 12). Система регулировки позволяет варьировать плотность тока (5–20 мА/см²), температуру (20–40°C) и скорость потока (0,1–0,5 л/мин). Анализ Fe(VI) проводился спектрофотометрией ($\lambda=510$ нм, $\epsilon=1150 \text{ М}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), микропластика — турбидиметрией (OD_{600}).

Эксперименты проводились в модельных водных средах с добавлением микропластика (полиэтилен, фракция 100 мкм, 10 мг/л), амоксицилина (10 мг/л) и метиленового синего (10 мг/л). Синтез Fe(VI) осуществлялся при следующих параметрах: плотность тока 10 мА/см², pH 12, T=25°C, время обработки 15–30 мин. Объем пробы — 100 мл, скорость потока — 0,3 л/мин. Концентрация Fe(VI) контролировалась по калибровочному графику [5, 6].

Оптимальные режимы обеспечили выход Fe(VI) 78%, что на 15% выше, чем в статических системах [7]. Эффективность удаления загрязнителей представлена в таблице 1.

Таблица 1 — Эффективность удаления загрязнителей ферратами (концентрация Fe(VI)=3–5 мг/л, pH=12, T=25°C)

| Загрязнитель | Время обработки, мин | Эффективность, % | Энергопотребление, Вт·ч/л |
|------------------------------------|----------------------|------------------|---------------------------|
| Микропластик (полиэтилен, 100 мкм) | 30 | 75 | 1,2 |
| Амоксицилин | 30 | 86 | 0,8 |
| Метиленовый синий | 15 | 96 | 0,5 |
| Дрожжевые клетки | 20 | 94 | 0,7 |

Удаление микропластика достигнуто за счет окисления (разрыв полимерных цепей) и коагуляции $\text{Fe}(\text{OH})_3$, что позволяет собирать осадок для рециклинга (например, пиролиза в топливо). Для амоксциллина деградация β -лактамного кольца подтверждена снижением поглощения при 272 нм. Метиленовый синий разрушался на 96% ($\lambda=664$ нм), а дрожжевые клетки агрегировались на 94% (OD_{600}). Энергозатраты минимальны (0,5–1,2 Вт·ч/л), что делает технологию рентабельной для регионов с ограниченными ресурсами.

Ограничения: низкая производительность (0,5 л/ч) и необходимость замены диафрагмы в минерализованных стоках. Однако модульность установки позволяет адаптировать ее для полигонов рециклинга полимеров, интегрируя с IoT-датчиками для онлайн-мониторинга pH и концентрации $\text{Fe}(\text{VI})$.

Таким образом, лабораторный генератор ферратов обеспечивает экологически безопасный рециклинг полимерных отходов путем удаления микропластика из водных сред с эффективностью 75–96%. Технология минимизирует токсичные побочные продукты, снижая риски для экосистем, и соответствует принципам устойчивого развития. Перспективы — масштабирование с возобновляемой энергией и автоматизацией, что расширит применение в текстильной и фармацевтической отраслях для обработки стоков с полимерными загрязнителями.

Литература

1. Sharma, V.K. Ferrate(VI) oxidation of selected emerging contaminants: Application to advanced wastewater treatment / V.K. Sharma et al. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2022. – Vol. 434. – P. 128886.
2. Безреагентная технология интенсификации процесса выращивания микрозелени в аквапонных системах / В. Н. Штепа, С. Ю. Киреев, А. В. Козырь, А. Б. Шикунец // *Химическая технология*. – 2023. – Т. 24, № 5. – С. 194-200.
3. Kireev, S.Yu. Study of the Efficiency of Using an Electrochemical Module to Generate Ferrates while Treating Wastewater from Meat Processing Plants/ S.Yu. Kireev et al // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2024. – Vol. 58, No. 2. – P. 469–474.
4. Лабораторный генератор ферратов: конструкция, режимы, эффективность / С. Ю. Киреев, В. Н. Штепа, С. Н. Киреева [и др.] // *Вестник Технологического университета*. – 2025. – Т. 28, № 4. – С. 69-75..
5. Исследование эффективности использования AOPs и активированного угля для очистки коммунальных сточных вод / В. Н. Штепа, С. Ю. Киреев, А. В. Козырь [и др.] // *Химическая технология*. – 2025. – Т. 26, № 5. – С. 190-200.
6. Lee, Y. Microplastic Degradation by Advanced Oxidation Processes/ Y. Lee et al. // *Water Research*. – 2024. – Vol. 250. – P. 121234.
7. Kovalakova, P. Oxidation of antibiotics by ferrate(VI) in water: Evaluation of their removal efficiency and toxicity changes/ P.Kovalakova et al. // *Chemosphere*. – 2021. – Vol. 277. – P. 130365.

ОБЕСПЕЧЕНИЕ И ПОВЫШЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ ПЕРСОНАЛА ПРЕДПРИЯТИЙ ПРИ ВОЗНИКНОВЕНИИ ВОЗГОРАНИЙ

¹Лазарева Е.Н., ²Ольшанская Л.Н., ¹Жилина Е.В., ¹Черемухина И.В., ¹Липатова Е.К.,
³Черемухин В.А., ¹Лазарев Д.А.

¹Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

²Федеральное государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» г. Саратов, Россия

³Федеральное государственного бюджетного военного образовательного учреждения высшего образования «Военно-космическая академия имени А.Ф. Можайского» Министерства обороны Российской Федерации, г. Санкт-Петербург, Россия

Аннотация. В данной работе рассмотрены способы обеспечения пожарной безопасности материалов, трубопроводов, каналов связи, а также тканей.

Ключевые слова: огнестойкие пожаробезопасные конструкционные материалы, ткани, трубопроводы, средства передача сигналов

ENSURING AND IMPROVING THE SAFETY OF EMPLOYEES OF ENTERPRISES IN CASE OF FIRE

¹Lazareva E.N., ²Olshanskaya L.N., ¹Gilina E.B., ¹Cheremukhina, I.B., ¹Lipatova E.C.,
³Cheremukhin V.A., ¹Lazarev D.A.

¹Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University
of Saratov, Engels, Russia

²Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia

³Federal State Budgetary Military Educational Institution of Higher Education «Mozhaysky
Military Aerospace Academy» of the Ministry of Defense of the Russian Federation,
Saint Petersburg, Russia

Abstract. This article of methods of ensuring fire safety of materials, pipelines, communication channels, as well as fabrics are considered.

Keywords: fire-resistant fire-safe structural materials, fabrics, pipelines, means of signal transmission

Возгорания на техногенных объектах и особенно в местах массового пребывания людей, являются важнейшим источником угрозы сотрудникам и посетителям. Опасность представляет как сам очаг воспламенения, так и конструкционные материалы, способные потерять свою устойчивость, экранирующую и защитную функцию при нагревании, а также гореть с выделением вредных и опасных веществ. Как известно, наибольшее негативное воздействие на организм обусловлено вдыханием летучих продуктов горения конструкционных материалов и токсичных компонентов образующегося смога (аэрозолей),

за счет этого количество пострадавших увеличивается в 3-10 раз. Вызывает опасение и исправность применяемых систем и устройств сигнализации, трубопроводов системы пожаротушения, средств связи и передачи информационных сигналов в условиях повышенных температур.

Поэтому рассмотрение способов обеспечения пожарной безопасности применяемых материалов, огнезащита установленных трубопроводов и каналов связи, а также разработка и внедрение на объектах современных и безопасных материалов с повышенной стойкостью к возгоранию и действию высоких температур, является одной из актуальнейших проблем. Не допустить возникновения и распространения угроз, контроль за ситуацией, а также тушение возгораний на ранней стадии: именно на это направлены главные усилия исследователей, конструкторов, производителей, руководителей и др.

Целью работы явился анализ способов обеспечения и повышения пожарной безопасности техногенных объектов. Для снижения потенциальных рисков необходима достаточно подготовленная система противопожарного обеспечения объектов, включающая в себя: общую документацию, схемы и указатели путей эвакуации, пожарные рукава, гидранты; исправную автоматическую систему пожарной сигнализации и тушения; систему удаления продуктов горения и подачи чистого воздуха на путях эвакуации для поддержания безопасной для человека воздушной среды; противопожарные клапаны, которые препятствуют передвижению продуктов горения в соседние помещения зданий по системе вентиляции; специализированную подготовку сотрудников службы аварийного и спасательного функционирования; обучение всех сотрудников подразделений правилам и мерам пожарной безопасности, отработка начальной стадии эвакуации. Данная система охарактеризуется более высокими показателями при одновременном использовании новейших достижений науки и техники, в том числе газоанализаторов; монтаж принудительной вентиляции из негорючих материалов на участках с повышенной пожароопасностью; использование конструкционных и отделочных материалов, снижающих чувствительность оборудования к воздействию высоких температур.

С целью обеспечения необходимой огнестойкости зданий стены и перегородки покрывают специальными термостойкими и огнезащитными материалами, которые характеризуются незначительной массой и коэффициентом теплопроводности. Покрытие стальной колонны плитами на основе гипса толщиной до 6 см способствует повышению предела огнестойкости конструкции с 15 минут до трех и более часа. Применяемые элементы мебели объектов изготавливать из специальных пожаробезопасных композиционных материалов. С целью повышения надежности и безопасности конструкций на основе древесно-стружечных материалов их необходимо покрывать штукатуркой с

последующей пропиткой огнезащитными растворами антипирена. Металлические конструкции для защиты от коррозии и повышения термо- и огнестойкости покрывают специальными красками (типа ВПМ), которые вспучиваются при нагревании [1].

Для защиты от воздействия высоких температур, продуктов горения и продления срока службы в современных системах пожаротушения применяют специальные трубы ПОТОК-FIREPROFF из пожаростойкого материала Violen® на основе полипропилена с вводимыми в молекулярный состав технологическими присадками: антипирены, нанодобавки, стеклоровинг, базальтовое волокно, цветовые добавки и др. За счет отсутствия процесса коррозии материалов повышается период эксплуатации распылительных форсунок системы.

Управление процессами обеспечения безопасности техногенных объектов осуществляется системой пожарной сигнализации (АПС), способной в автоматическом режиме информировать о возникновении возгорания в рассматриваемой зоне за счет дымовых, тепловых и иных извещателей. Взаимодействие АПС с пультами управления, системами передачи, обработки и формирования сигнала тревоги, а также системами оповещения и управления эвакуацией при пожаре (СОУЭ) осуществляется по электрическим и оптическим кабелям на основе полимерных композиций. В качестве материалов огнестойких кабелей в настоящее время используют кварц, многокомпонентное стекло, кварц в сочетании с полимером, изготовленным на основе галогеносодержащих материалов - пластмасс и резины. Перспективными материалами являются безгалогенные композиции на основе полиолефинов, они имеют относительно низкое дымовыделение и коррозионную активность при горении. Для передачи информационных сигналов на производствах с повышенной пожароопасностью применяют огнестойкие кабели по ГОСТ 31565-2012 «Кабельные изделия. Требования пожарной безопасности» с маркировками: «нг-LS», «нг-FRLS», «нг-FRHF» (низкое дымовыделение); «нг-HF (не выделяются галогены); «нг-FRLTx» (низкий уровень токсичности продуктов горения), «нг-FRLSLTx» (низкая дымность и токсичность; «нг-FRHFLTx» (отсутствие галогенов, низкая токсичность).

Одним из важнейших мероприятий является защита персонала от непосредственного воздействия высоких температур путем использования специальной одежды на основе огнеупорных тканей, позволяющей выдерживать высокие температуры и предотвращать горение, а также применением огнеупорных изоляционных и экранирующих материалов. Основными характеристиками рассматриваемых материалов являются: высокая термостойкость, низкая теплопроводность, химическая инертность, прочность, износостойкость и водоотталкивание по ГОСТ 11209- 2014 «Ткани для специальной одежды. Общие технические требования Методы испытаний».

Огнеупорные ткани изготавливают на основе арамидных и стекловолокон; силиконовых, базальтовых, керамических (на основе оксидов алюминия, кремния) тканей, а также неметаллических армированных тканей. Для повышения химической, механической и огнестойкости ткани могут быть обработаны аппретированием огнеупорными растворами веществ, растворами металлов, парафина, масел, водоотталкивающими веществами и инновационными добавками. Данные материалы могут быть использованы в качестве армирующего слоя в современных композитных материалах, способных предотвращать распространение огня и снижать тепловые воздействия на ткань.

Таким образом, соблюдение направлений обеспечения безопасности техногенных объектов и внедрение современных технических решений помогают повысить пожарную безопасность объектов и обеспечить защиту.

Литература

1. Загоруйко, Т.В. Разработка композиционных термостойких материалов для повышения огнестойкости конструкций / Т.В. Загоруйко, В.Т. Перцев, В.В. Власов // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура, 2012.- №2(26). - С. 62-68.

УДК 504.05

ЛАБОРАТОРНЫЙ ГЕНЕРАТОР ФЕРРАТОВ ДЛЯ МАЛООБЪЕМНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Маркина М.А., Киреев С.Ю., Камардина Н.В., Балыбердин А.С.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пензенский государственный университет», г. Пенза, Россия

Аннотация. Разработана конструкция установки для синтеза ферратов натрия Fe(VI) в лабораторных условиях с небольшими объемами реагентов (160-210 мл) и маломощными блоками питания (до 10 А). Установка создана для отработки методологии генерации Fe(VI) в условиях, обеспечивающих точный контроль параметров процесса.

Ключевые слова: ферраты натрия, водные ресурсы, очистка сточных вод, электрохимическая очистка воды, синтез Fe(VI)

LABORATORY FERRATE GENERATOR FOR SMALL-VOLUME EXPERIMENTS

Markina M.A., Kireev S.Yu., Kamardina N.V., Balyberdin A.S.

Penza State University, Penza, Russia

Abstract. The design of the unit for the synthesis of sodium ferrates Fe(VI) under laboratory conditions with small volumes of reagents (160-210 ml) and low-power power supply units (up to 10 A) has been developed. The unit is created to work out the methodology of generation of Fe(VI) under conditions that provide precise control of the process parameters.

Keywords: sodium ferrates, water resources, wastewater treatment, electrochemical water treatment, synthesis of Fe(VI)

Одна из серьезных экологических проблем на сегодняшний день – загрязнение сточных вод. Именно поэтому эффективные методы очистки имеют первостепенное значение в системах, отвечающих за управление водными ресурсами. Чистая вода — это ключевой элемент экологии, так как она необходима для нормального функционирования биосферы [1].

Очистку воды электрохимическими способами можно отнести к перспективным и эффективным направлениям в данной области. Эти способы состоят из различных электрохимических процессов [2]. Очистка воды осуществляется путем преобразования электрической энергии в химические реакции на поверхности электродов.

Небольшие ферратные генераторы больше подходят для лабораторных исследований. В сравнении с промышленными генераторами наша установка расходует гораздо меньше энергии, ресурсов и реактивов, она проста в сборке, настройке параметров и позволит изучать и анализировать процессы образования Fe(VI) [3].

Создание компактной установки для синтеза ферратов, предназначенной для проведения экономичных лабораторных экспериментов, с возможностью регулирования параметров под определенные задачи и оценки его эффективности было целью данной работы.

Для проведения эксперимента нужна высокочистая металлическая стружка и брезентовый мешочек для нее, набор щелочи NaOH с разными концентрациями, две катодные углеродные пластинки, анодная стальная пластинка, поликарбонатный корпус установки и лабораторный блок питания (0 – 10 Ампер)

Сначала были проведены пилотные серии экспериментов для проверки методологии и работоспособности установки. Для этого растворы щелочи (NaOH 1M) поочередно подвергались часовому электролизу с периодическим отбором проб при 5; 7,5 и 10 амперах. При 510 нм в кюветах спектрофотометра проводилось измерение оптической плотности получаемого раствора (рис. 1).

Сила тока 10 А оказалась менее эффективной в синтезе, чем 7,5 А. Скорее всего это было связано с тем, что часть энергии уходила на побочные реакции и рост температуры.

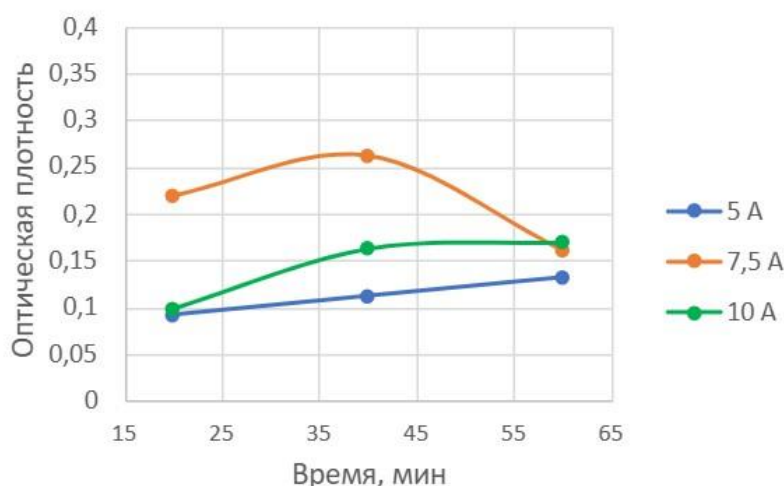


Рисунок 1 – Показания оптической плотности

Концентрацию феррата можно определить по оптической плотности, так как между ними существует прямая зависимость – с увеличением D растет и C . По результатам эксперимента максимальная концентрация получилась 1,734 мг/л. При объеме 190 мл, общее количество полученного феррата составило 0,329 мг. Данное значение оказалось слишком низким, поэтому был начат подбор новых параметров работы. Было решено провести новую серию экспериментов с силой тока 1 – 4 А при концентрации щелочи – 0,5 М (табл. 1).

Таблица 1 – Влияние силы тока на эффективность образования ферратов натрия.

| Концентрация щелочи | Концентрация феррата, мг/л | | | | |
|---------------------|----------------------------|-------|-------|-------|------|
| | Сила тока | | | | |
| | 1 А | 2 А | 2,5 А | 3 А | 4 А |
| 0,5 М | 0,139 | 1,545 | 3,26 | 2,979 | 2,31 |

При концентрации NaOH 0,5 М, концентрация ферратов сначала повышалась, а дойдя до отметки 2,5 А начала снижаться. Такая зависимость может быть связана с доминированием побочных реакций. Было решено провести серии экспериментов с другими концентрациями и значениями силы тока от 1 до 4 А. Зависимость не изменилась и стало ясно, что опыты лучше проводить при 2,5 А (рис.2).

При проведении эксперимента с концентрацией щелочи 5 и 6 М температура раствора сильно увеличивалась, из-за чего приходилось помещать ее в охлаждающую ванну. В этой серии экспериментов было выявлено, что увеличение концентрации щелочи ведет к росту концентрации ферратов. Нам удалось получить раствор с бордово-фиолетовой окраской, которая характерна для ферратов, но оптическая плотность раствора снижалась с течением времени, и он обретал рыжевато-коричневатую окраску из-за распада ферратов. Низкая стабильность может быть связана с ростом температуры электролита. Бордово-фиолетовый

цвет сохранялся в среднем около 8-12 минут. Последующие эксперименты будут направлены на улучшение стабильности ферратов.

| Конц. (NaOH) | Сила тока, А | Время, мин | Оптическая плотность (max), D | Концентрация феррата натрия, мг/л | Масса, мг |
|-----------------|--------------------|---------------|-------------------------------------|---|-----------|
| 1М | 2,5 | 20 | 1,191 | 7,884 | 1,419 |
| 2М | 2,5 | 20 | 2,416 | 16,091 | 2,896 |
| 3М | 2,5 | 20 | 3,265 | 21,614 | 3,891 |
| 4М | 2,5 | 20 | 4,354 | 28,823 | 5,188 |
| 5М | 2,5 | 20 | 5,496 | 36,384 | 6,549 |
| 6М | 2,5 | 20 | 7,050 | 46,671 | 8,401 |

Рисунок 2 – Показания, полученные в ходе экспериментов при 2,5 А

Данная установка имеет ряд преимуществ. В отличие от промышленных генераторов ферратов, она экономична, безопасна в эксплуатации и легка в обслуживании из-за модульной конструкции. Но из-за своего размера и производительности она подходит только для лабораторного применения.

Поставленная цель достигнута – создан компактный генератор ферратов для проведения опытов с небольшим количеством реагентов. Экономичность, простота в сборке и обслуживании, возможность тонкого регулирования различных параметров для проведения исследований и экспериментов, делают нашу установку не похожей на другие.

Литература

1. Ефимова, Ю. Д. Электрохимические методы очистки вод от тяжелых металлов / Ю. Д. Ефимова //Инновационные перспективы Донбасса. – 2021. – С. 100-104
2. Kovalakova, P. et al. Oxidation of antibiotics by ferrate (VI) in water: Evaluation of their removal efficiency and toxicity changes/ P. Kovalakova et al. //Chemosphere. 2021. Т. 277. С. 130365.
3. Физико-химические методы очистки воды [Текст] : управление водными ресурсами : [учебник] / [И. Астрелин и др. ; под ред. И. М. Астрелина и Х. Ратнавиры]. — [Норвегия] : Проект "Water harmony", печ. 2015. — 614 с.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ ИЗ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОКСИДНО-НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА

¹Ольшанская Л.Н., ²Лазарева Е.Н.

¹Федеральное государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» г. Саратов, Россия

²Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

Аннотация. В работе изучены способы извлечения гидроксида никеля из гальваношламов путем кислотно-щелочной обработки и в присутствии комплексона пирокатехина для использования в качестве компонента активной массы оксидно-никелевого электрода (катода) никель-кадмиевых (железных) аккумуляторов.

Ключевые слова: гальваношлам, утилизация, серная кислота, пирокатехин, гидроксид никеля, катод, никель-кадмиевые аккумуляторы

EXTRACTION OF NICKEL HYDROXIDE FROM GALVANIC SLUDGE FOR PRODUCTION OF NICKEL OXIDE ELECTRODE

¹Olshanskaya L.N., ²Lazareva E.N.

¹Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia

²Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Engels, Russia

Abstract. The work studied methods for extracting nickel hydroxide from galvanic sludge (GS) by acid-base treatment and in the presence of catechol complexone (PC). It has been established that extraction from PC is more promising and can be recommended for the production of Ni(OH)₂ and the subsequent production of the active mass of cathodes of nickel-cadmium (iron) batteries.

Keywords: galvanic sludge, recycling, sulfuric acid, catechol, nickel oxide electrodes, cathode, nickel-cadmium accumulators

Промышленные предприятия, имеющие гальванические цеха (в России их более 7 000, только в Москве ≈300) испытывают серьезные проблемы с утилизацией накопленных и постоянно образующихся гальванических шламов (ГШ). В настоящее время на территории России нет предприятий по переработке и утилизации таких отходов [1, 2]. В соответствии с действующими нормативно-правовыми актами захоронение гальванических отходов на полигонах запрещено. В связи с этим, единственным из возможных методом обращения с образующимися на предприятиях гальваническими отходами, остается их передача на специализированные объекты с целью длительного хранения. (ПИСЬМО от 2 февраля 2018 г. N 12-44/3070, Протокол Минприроды России от 22.01.2018 N 01-15/7-пр по вопросу статуса

действующих проектов нормативов образования отходов и лимитов на их размещение (ПНООЛР) в связи с вступлением с 01.01.2018 запрета на захоронение отдельных видов отходов) [3, 4]. Применение данного метода обращения с отходами является нерациональным, поскольку предусматривает необходимость: уплаты экологического налога за хранение отходов в бюджет, в соответствии с Налоговым кодексом; отведения земельного участка предприятия для неопределенно долгого хранения отходов. Анализ показывает, что ГШ, содержат большое количество ионов различных металлов (более 30 %), и при нахождении эффективного способа их переработки, они могут служить источником получения ценных черных и цветных металлов и их соединений, которые могут быть востребованы в качестве вторичных материальных ресурсов (ВМР) для изготовления различных товаров [5, 6]. Такой подход позволяет одновременно решить несколько важных экономических и эколого-технологических проблем: утилизация отходов, освобождение занятых ими площадей, отказ от добычи и использования невозобновляемых природных ресурсов, создание дополнительных рабочих мест. Следует отметить, что по оценкам специалистов использование ВМР, как правило, снижает стоимость произведенных из них товаров на 30-40 %, по сравнению с применением природных ископаемых.

Цель работы - выбор способа извлечения гидроксида никеля из гальваношламов для изготовления оксидно-никелевых электродов (ОНЭ) для никель-кадмиевых (железных) аккумуляторов.

Объектом исследования в работе являлся никель - и железосодержащий гальванический шлам (ГШ), образовавшийся после ванн никелирования на предприятии ООО «Роберт-БОШ-Саратов» (сейчас МЕТЕОР, г. Энгельс). В исходном гальваношламе присутствуют химические соединения никеля, железа, цинка, меди и др. (табл. 1).

Исходный ГШ, имеющий консистенцию пластилина, предварительно сушили и измельчали в порошкообразное состояние, растворяли в воде до сметанообразной консистенции. К полученной суспензии небольшими дозами при тщательном перемешивании и охлаждении приливали концентрированную серную кислоту, доводя смесь до величины $pH=2$. При определенных для каждого металла величинах pH [5] (табл. 2) проводили избирательное выделение гидроксидов металлов с помощью водного 40 % раствора щелочи $Na(OH)$.

Таблица 1 – Состав гальваношлама (%) после ванн никелирования на предприятии ОАО «Роберт-Бош-Саратов»

| Состав | Ni^{2+} | Fe^{2+} и Fe^{3+} | Zn^{2+} | Cu^{2+} | SO_4^{2-} | Остальное |
|------------------|-----------|-----------------------|-----------|-----------|-------------|---|
| Содержание ГШ, % | 44,0 | 0,67 | 0,58 | 0,003 | 6,4 | вода 15-20 %, песок, карбонаты магния, натрия 3-6 %, СПАВ и органические примеси и ~28-30 % |

Таблица 2- Последовательный ряд осаждения гидроксидов металлов [7]

| Ион | Fe (III) | Cr (III) | Cu (II) | Zn (II) | Fe (II) | Ni (II) | Mn (II) | Mg(II) |
|-----|------------|----------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|
| pH* | 1,5*-4,1** | 4,0-6,8 | 5,3-6,2 | 5,4-8,0 | 6,5-9,7 | 6,7-9,5 | 7,8-10,4 | 9,4-12,4 |

Примечание: *начало и **окончание осаждения

При извлечении $\text{Fe}(\text{OH})_3$ изменяли кислотность раствора до $\text{pH} = 4$ при этом образовались желто-коричневые хлопья, оседающие на дно колбы, которые отфильтровывали. Полученный фильтрат доводили до $\text{pH} = 9$, выделяли смесь $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и далее после пере осаждения смеси и удаления нерастворимого гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_2$ наблюдали образование хлопьев ярко зеленого с голубоватым оттенком цвета, которые соответствуют гидроксиду $\text{Ni}(\text{OH})_2$. При этом плотность выделенного вещества составила $3,96 \div 4,12 \text{ г/см}^3$, что соответствует плотности $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - $4,09 \div 4,10 \text{ г/см}^3$ по ТУ 48-3-63-90 «Никеля гидрат закиси» [8] и служит подтверждением состава, полученного нами соединения. Проведенный анализ гидроксида $\text{Ni}(\text{OH})_2$ показал наличие в его составе сульфат-ионов в недопустимых по ТУ 48-3-63-90 «Никель гидрат закиси» концентрациях (табл. 3), что негативно сказывается на технологическом процессе приготовления активной массы ОНЭ и электрохимических характеристиках электродов. Проведение дополнительной декантации водой полученного $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (для минимизации содержания сульфат-ионов) приводил к потере активного компонента и значительному водопотреблению.

В связи с этим, было решено заменить кислотно-щелочную технологию извлечения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на его выделение с помощью комплексона пирокатехина (ПК), который в соответствии с литературными данными способен образовывать прочные комплексы с катионами никеля [9].

Пирокатехин с концентрацией 50 г/л воды использовали для извлечения ионов никеля из ГШ. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ затем получали путем щелочной обработки смеси раствора исходного гальваношлама и пирокатехина водным 40 % раствором NaOH .

Таблица 3 – Содержание компонентов в составе выделенного гидроксида никеля из гальваношлама при различных величинах pH (доверительный интервал 95 %)

| Компонент | Содержание компонентов в составе $\text{Ni}(\text{OH})_2$ при различных значениях pH, масс. % | | | | | |
|--------------------|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------------------------|
| | pH раствора | | | | | Требования ТУ 48-3-63-90 |
| | pH=6 | pH=5 | pH=4 | pH=3 | pH=2 | |
| Ni^{2+} | 49,5-50,1 | 51,8-52,4 | 52,6-52,9 | 53,7-54,6 | 55,7-56,9 | He <58,5 |
| SO_4^{2-} | 9,3-11,1 | 14,2-14,6 | 14,7-15,4 | 15,5-15,9 | 16,0-16,1 | He >0,7 |
| Cl^- | 0,022 | 0,024 | 0,027 | 0,031 | 0,031 | He >0,2 |
| Ca^{2+} | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,062 | 0,071 | He >0,2 |

По технологии ПАО «Завод автономных источников тока» (г. Саратов) готовили активную массу ОНЭ - катодов Ni-Cd аккумуляторов и проводили их макетные испытания ламельных электродов по заводской технологии. Сравнительные емкостные характеристики разработанных нами и промышленных (ПАО «ЗАИТ») электродов (рис. 1) показали, что параметры ОНЭ, изготовленных на основе гидроксида никеля, выделенного из раствора пирокатехина с концентрацией 50 г/л, не уступают электродам ПАО «ЗАИТ».

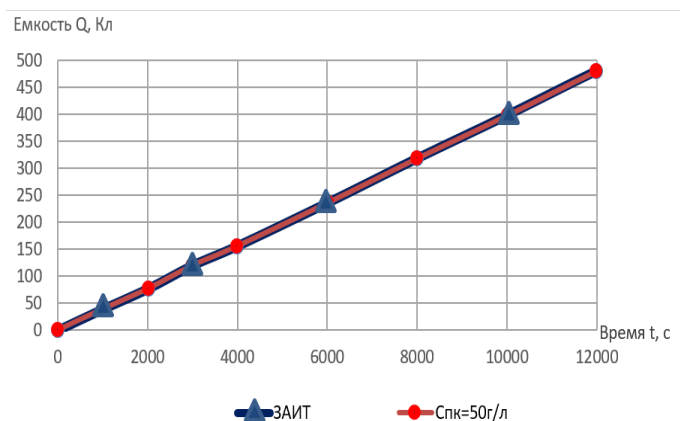


Рисунок 1 – Зависимость Q, t для ОНЭ, изготовленных из $Ni(OH)_2$, извлеченного из ГШ при добавке $C_{ПК}=50$ г/л и промышленных катодов ПАО «ЗАИТ» при токе разряда $j_p=80$ мА/см² (достоверность 95 %)

Полученные результаты показали, что предлагаемая нами методика извлечения ионов никеля из ГШ в присутствии комплексона пирокатехина и далее извлечения гидроксида никеля может быть рекомендована для изготовления активной массы катодов никель-кадмиевых (железных) аккумуляторов и является перспективной. Руководство ПАО «ЗАИТ» предоставило письмо-поддержку по приобретению и применению гидроксида $Ni(OH)_2$ на основе утилизируемых отходов гальваношлама для изготовления активной массы оксидно-никелевых электродов щелочных Ni-Cd аккумуляторов.

Литература

1. Шибeka, Л.А. Некоторые направления использования отходов гальванического производства / Л.А. Шибeka, А.В. Лихачева, В.И. Романовский // Химия и технология неорганических веществ. – 2012. – № 2. – С. 70-75.
2. Моняк, Т.М. Анализ перспектив использования отходов гальванопроизводств / Т.М. Моняк, Л.В. Кульбицкая, В. И. Романовский // Вестник Полоцкого государственного университета. – 2020. – № 2. – С. 96-102.
3. Письмо Минприроды России от 2 февраля 2018 г. N 12-44/3070 «О захоронении отдельных видов отходов» Протокол от 22.01.2018 N 01-15/7. (по вопросу статуса действующих проектов нормативов образования отходов и лимитов на их размещение (ПНООЛР) в связи с вступлением с 01.01.2018 запрета на захоронение отходов, в состав которых входят полезные компоненты, подлежащие утилизации). – Текст: электронный. – Доступ из справ. – правовой системы Гарант.
4. Федеральный закон от 24.06.1998 N 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления» (пункт 8), устанавливает запрет на захоронение отходов, в состав которых входят полезные

компоненты, подлежащие утилизации. – Текст: электронный. – Доступ из справ. – правовой системы Гарант.

5. Хранилов, Ю.П. Использование электрохимических технологий при переработке отходов гальванических производств с целью их утилизации / Ю.П. Хранилов, Т.В. Еремеева, М.Н. Бобров // Актуальные проблемы электрохимической технологии. Сб. статей молодых ученых. Т.1. Саратов: ГАОУ ДПО «СарИПКПРО», 2011.- С. 240 - 244.

6. Извлечение металлического никеля из никельсодержащего гальваношлама ОАО «Роберт-Бош-Саратов» / Л.Н. Ольшанская, Е.Н. Лазарева, В.В. Егоров и др.// Экологические проблемы промышленных городов: материалы Всероссийской конф. Саратов 4-6 апреля 2009 г. Часть 1. Саратов: СГТУ, 2009. - С.298 - 302.

7. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1971. – 456 с.

8. ТУ 48-3-63-90 «Гидрат закиси никеля. Технические условия». (Взамен ТУ 48-3-63-76 передан 02.10.2019, предоставлен предприятием ООО «Производственная Компания Лантан») – 37 с.

9. Завальцева, О.А. Комплексоны для извлечения ионов тяжелых металлов из гальваношламов / О.А. Завальцева // Экология и промышленность России. – 2010. Февраль. – С. 36-38.

УДК 628.477:678.746.222

ПРОБЛЕМА УТИЛИЗАЦИИ И ВТОРИЧНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПЕНОПЛАСТОВ

Петров И. Е., Христофорова И. А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых», г. Владимир, Россия

Аннотация. В статье описана проблема переработки пенопластов. Представлены существующие методы переработки отходов ПСВ. Рассматриваются существующие методы утилизации и переработки пенопластов. Описаны существующие инновационные способы вторичного использования пенопластов и применение в качестве сырья для новых материалов.

Ключевые слова: утилизация, переработка, рециклинг, отходы

THE PROBLEM OF RECYCLING AND REUSE OF FOAM PLASTICS

Petrov I. E., Khristoforova I. A.

Vladimir State University, Vladimir, Russia

Abstract. The article describes the problem of recycling foam plastics. Existing methods of recycling PSV waste are presented. Existing methods of recycling and reusing foam plastics are considered. The article describes existing innovative methods of foam plastics recycling and their application as raw materials for new materials.

Keywords: disposal, recycling, reprocessing, waste

Пенопласты, можно применять в различных отраслях народного хозяйства, из них можно делать различные упаковки и товары, они имеют широкое применение в

строительстве, и других областях применения. Но в последнее время особо остро возникает вопрос их утилизации, связанный с экологией. Всё чаще и чаще рассматриваются вопросы безопасного и экологичного применения пенопластов, а также их утилизация.

Коренным способом утилизации всех отходов является их вывоз на полигоны, но в последнее время люди всё чаще начали задумываться об экологии, поэтому на смену обычному захоронению отходов приходит их переработка. Огромное количество отходов и малое количество мусорных полигонов приводит к появлению незаконных свалок. Из-за этого ухудшается экологическое состояние данных и близлежащих мест.

Если рассматривать данный вопрос с экономической точки, то он также имеет ряд значимых минусов:

- возрастают расходы на вывоз отходов и качественную работу полигонов;
- нехватка компонентов для получения пенопластов;
- непредвиденные расходы на обслуживание полигонов;
- затраты на уничтожение незаконных свалок;
- расходы на контроль предельно допустимых концентраций опасных веществ,

неподалеку от полигонов. [1]

Следовательно, такой метод ликвидации отходов, как их захоронение на полигонах, является не выгодным, с экономической точки зрения, и очень опасным для состояния окружающей среды. На данный момент, лучшим вариантом уменьшения отходов пенопласта является его переработка. Вторичное использование отходов может снизить негативное воздействие на окружающую среду и уменьшить затраты, которые были бы связаны с содержанием полигонов для отходов.

На сегодняшний день ключевым путем утилизации отходов пенопластов является рециклинг. Плюсы вторичного использования отходов состоят в том, что уменьшается воздействие на окружающую среду, снижается риск её загрязнения, а объём продуктов из пенопластов только увеличивается. Благодаря этому, вторичное использование отходов пенопластов является более эффективной с экономической точки зрения и более экологична, сравнивая её с примитивным захоронением отходов на полигоне.

Если пенопласт будет утилизироваться путём сжигания, то в атмосферу будет выделяться большое количество ядовитых веществ. Залежи пенопласта на полигонах не приносят особой опасности для окружающей среды, но с каждым годом его становится только больше и это может нанести колоссальный вред флоре и фауне. В связи с этим, создаются новые методы и технологии по переработки и вторичному использованию пенопластов, а также новые материалы на основе данных отходов. Повторное использование пенопластов является выгодным и качественным методом его утилизации.

Утилизация отходов вспененного полистирола (ПСВ) и его дальнейшая переработка является ключевым процессом, который нацелен на уменьшение остатков пенопластов и их повторное применение в различных сферах.

• Подготовка и выборка: Вспененный полистирол подготавливают, затем отбирают пригодный для переработки и уже сортируют по различным характеристикам (тип, состав, чистота).

• Измельчение: Подготовленное и отобранное сырье измельчается до гранул, благодаря этому облегчается его дробление на мелкие кусочки или гранулы, что упрощает его дальнейшую подготовку.

• Экструзия: Измельченный и подготовленный ПСВ можно трансформировать благодаря одному из популярных методов – экструзия. Благодаря этому методу, можно получить различные продукты: плиты, панели и различные упаковки.

• Прессование: Ещё одним распространённым методом переработки отходов ПСВ является прессование. Гранулы отходов загружаются в пресс, где на них влияет давление и высокая температура, происходит процесс сжатия. Благодаря этому, полистирольная крошка плавится и наполняет подготовленную форму. Образуется однородная масса, которая потом застывает и может использоваться в дальнейшем.

• Повторное вспенивание: Вторичные гранулы ПСВ могут быть переработаны и иметь в своём составе новые составляющие, из которых потом получают вспененная продукция, например, панели для теплоизоляции и создания новых вспененных изделий, таких как теплоизоляционные панели, упаковка товаров, стройматериалы. [2]

Алгоритм рециклинга поливинилхлорида (ПВХ) является важным процессом, так как ПВХ очень распространенный материал, который применяется практически во всех областях народного хозяйства, включая упаковку, строительство, изготовление различных изделий. Способы его переработки имеют много общего с методами переработки ПСВ.

Для переработки ПВХ и получения из него вторичного сырья для получения новых материалов используется техника специального назначения.

Различные методы переработки ПВХ могут вызывать к выделению вредных веществ в атмосферу (диоксиды и др.), благодаря чему использование различных методов защиты (замкнутые системы и др.) снижает угрозу загрязнения окружающей среды и уменьшает количество использованного продукта, направленного на утилизацию. Применение новейших технологий переработки может увеличить продуктивность и повысить получение вторичных материалов таких как, пенопласты на основе ПВХ и отходов ПСВ. [3]

Пенопласт не может разлагаться в естественных условиях, благодаря чему, его переработка является одним из основных направлений 21 века. Специфика данного

материала заключается в его химическом составе и физических свойствах. Благодаря этому, пенопласты из ПВХ и отходов ПСВ имеют отличные свойства: устойчивость к влаге, перепадам температур, солнечному свету и различным химическим веществам; обладает уникальной звукоизоляцией, прочностью и жесткостью; являются достаточно экологичными и долговечными материалами; может применяться в различных сферах и областях.

Литература

1. Зимин, Е.В. Эколого-экономическая целесообразность использования материалов вторичной переработки в сфере ЖКХ в рамках программы реновации// Вестник университета. – 2017. – №7-8. – С.22-27.
2. Обзор достоинств и недостатков вспененного пенополистирола как материала для утепления дома. - [Электронный ресурс].– URL: <https://m-strana.ru/blog/post/vneshnyaya-otdelka/56076/obzor-dostoinstv-i-nedostatkov-vspennogo-penopolistirola-kak-materiala-dlya-utepleniya-doma-61268/>. – (Дата обращения: 05.10.2025)
3. Вторичная переработка пенопласта: виды переработки и возможные направления рециклинга. – [Электронный ресурс]. – URL: <https://novoplex.info/tpost/a2of2yv581-vtorichnaya-pererabotka-penoplasta-vidi>. – (Дата обращения: 06.10.2025)

УДК 66-96

ПЕРЕРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Петрова Д.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», г. Санкт-Петербург, Россия

Аннотация. Рассмотрены проблемы рециклинга полиакрилонитрила (ПАН) – синтетического волокна, сложного для утилизации. Проанализированы механические, энергетические и химические методы переработки, обоснована перспективность применения сольволиза с получением растворов ПАН для дальнейшего применения в качестве связующего при создании композиционных материалов. Описаны текущие исследования по подбору эффективных растворителей и оптимизации технологических параметров процесса.

Ключевые слова: полиакрилонитрил, текстильные отходы, рециклинг, сольволиз, композиционные материалы

RECYCLING OF TEXTILE POLYACRYLONITRILE

Petrova D.A.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design», Saint Petersburg, Russia

Abstract. The problems of recycling polyacrylonitrile (PAN), a synthetic fiber that is difficult to recycle, are considered. Mechanical, energy and chemical processing methods are analyzed, and the prospects of using solvolysis to obtain PAN solutions for further use as a binder in the creation of composite materials are substantiated. Current research on the selection of effective solvents and optimization of technological parameters of the process is described.

Keywords: polyacrylonitrile, textile waste, recycling, solvolysis, composite materials

Рост потребления текстильной продукции, стимулируемый моделью «быстрой моды», приводит к образованию значительных объемов отходов, создающих серьезную экологическую нагрузку. Среди синтетических волокон полиакрилонитрил (ПАН), известный под коммерческим названием «акрил», занимает существенную долю рынка благодаря комплексу потребительских свойств: высокому сходству с шерстью, стабильности размеров, устойчивости к фотостарению и агрессивным средам, а также низкой себестоимости производства. Однако эти же самые свойства обуславливают его крайне низкую биоразлагаемость и сложность рециклинга.

Полиакрилонитрил не растворяется в большинстве органических растворителей, а его переход в вязкотекучее состояние затруднен, поскольку температура разложения (~320 °C) предшествует температурному интервалу плавления [1]. Дополнительным осложняющим фактором выступает преобладание на рынке смесовых текстильных материалов, где ПАН комбинируется с другими волокнами (шерсть, хлопок, полиэстер). Сепарация таких многокомпонентных систем представляет собой нетривиальную задачу, требующую применения специализированных, зачастую экономически нецелесообразных методов.

Существующие подходы к переработке отходов ПАН можно классифицировать на три основных направления: механическое, энергетическое и химическое.

Механический рециклинг [2] является наиболее распространенным методом. Технологическая цепочка включает стадии сортировки, измельчения и гомогенизации текстильных отходов с последующим получением вторичного волокна. Однако данный процесс неизбежно приводит к деградации механических свойств материала. Таким образом, данный вид рециклинга является процессом, при котором получаемый продукт (технический войлок, наполнители, звуко- и теплоизоляционные материалы) обладает значительно меньшей потребительской стоимостью и, как правило, не подлежит дальнейшей переработке.

Энергетическая утилизация (сжигание с рекуперацией энергии) применяется для отходов, не пригодных для материального рециклинга [3]. Высокая теплотворная способность ПАН позволяет рассматривать его в качестве альтернативного топлива. Однако данный метод приводит к безвозвратной потере материального ресурса и сопровождается выделением опасных для окружающей среды соединений.

Наиболее перспективным направлением является химический рециклинг, а именно его разновидность – сольволиз, предполагающий использование специфических растворителей для селективного растворения полиакрилонитрила. Растворение ПАН в таких

средах как диметилформамид, диметилсульфоксид или ионные жидкости, приводит к получению стабильных растворов с заданной вязкостью, которые могут быть использованы в качестве связующего [4]. Это открывает путь к созданию композитов с механическими характеристиками, сопоставимыми с композитами на основе первичных связующих, при этом процесс их производства характеризуется более низким энергопотреблением по сравнению с синтезом новых полимеров. Таким образом, сольволиз не только решает проблему утилизации отходов, но и трансформирует их в ценное сырье для производства композиционных материалов.

В настоящее время ведутся исследования по разработке ресурсосберегающей технологии переработки текстильных отходов ПАН методом селективного растворения. Ключевой задачей на текущем этапе является комплексная оценка ряда перспективных растворителей. Критериями отбора служат не только растворяющая способность по отношению к ПАН, но и совокупность технологических характеристик: температура кипения, летучесть, токсичность, потенциальная возможность регенерации. Параллельно с подбором растворителя проводятся исследования по оптимизации технологических параметров: температуры, продолжительности, механического перемешивания и соотношения «полимер-растворитель».

Успешная реализация данного исследования позволит не только предложить конкретное технологическое решение для утилизации текстильных отходов ПАН, но и создать научно обоснованную методику получения жидких связующих на их основе. Эти разработки лягут в основу создания новых композиционных материалов, где регенерированный полиакрилонитрил будет выступать в роли полноценного связующего, конкурентоспособного по отношению к первичным матрицам.

Литература

1. Полиакрилонитрил – Энциклопедия MPlast : [сайт]. – URL: <https://mplast.by/encyklopedia/poliakrilonitril/?ysclid=mgjccx9g6e692121526> (дата обращения: 10.10.2025). – Текст : электронный.
2. Вторичная переработка пластика: способы, технология, выгода : [сайт]. – URL: <https://rcycle.net/plastmassy/vtorichnaya-pererabotka-plastika-sposoby-tehnologiya-vygoda?ysclid=mgjdijeiyu309671232> (дата обращения: 10.10.2025). – Текст : электронный.
3. Мусор, прощай: что такое энергоутилизация отходов : [сайт]. – URL: <https://rostec.ru/media/news/musor-proshchay-chto-takoe-energoutilizatsiya-otkhodov/#start> (дата обращения: 10.10.2025). – Текст : электронный.
4. Youngho, E Solubility parameter-based analysis of polyacrylonitrile solutions in N,N-dimethyl formamide and dimethyl sulfoxide / Youngho Eom, Byoung Chul Kim. – Текст : электронный // Polymer. – 2014. – № 55. – Т. 10 – С. 2570-2577. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386114002687> (дата обращения: 10.10.2025).

НЕОБРАСТАЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ: ОТ ТОКСИЧНОЙ ЗАЩИТЫ К ЭКОЛОГИЧНЫМ РЕШЕНИЯМ

Саклакова Е.В., Некрытов П.С., Асташкина О.В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», г. Санкт-Петербург, Россия

Аннотация. Биообрастание (биофоулинг) — это процесс нежелательного роста и накопления микроорганизмов, растений, водорослей и животных на погруженных в воду поверхностях. Это явление наносит значительный экономический и экологический ущерб, увеличивая сопротивление судов, расход топлива, способствуя коррозии и распространению инвазивных видов. Борьба с биообрастанием ведется столетиями, и ключевым инструментом в этой борьбе являются необрастающие покрытия. Данная обзорная статья рассматривает эволюцию, основные типы и перспективы развития современных необрастающих покрытий. *Ключевые слова:* биообрастание, биофоулинг, необрастающие покрытия, судостроение, судоремонт

ANTIFOULING COATINGS: FROM TOXIC PROTECTION TO ENVIRONMENTALLY FRIENDLY SOLUTIONS

Saklakov E.V., Nekrytov P.S., Astashkina O.V.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design», Saint Petersburg, Russia

Abstract. Biofouling is the unwanted growth and accumulation of microorganisms, plants, algae, and animals on submerged surfaces. This phenomenon causes significant economic and environmental damage, increasing ship drag and fuel consumption, promoting corrosion, and the spread of invasive species. The fight against biofouling has been going on for centuries, and antifouling coatings are a key tool in this fight. This review article examines the evolution, main types, and development prospects of modern antifouling coatings. *Keywords:* biofouling, biofouling, antifouling coatings, shipbuilding, ship repair

Проблема биообрастания актуальна для всего мирового флота, морской энергетики, аквакультуры и гидротехнических сооружений. Потери мировой экономики от него оцениваются в десятки миллиардов долларов ежегодно. Необрастающие покрытия, наносимые на корпуса судов и другие поверхности, являются наиболее эффективным и распространенным методом предотвращения этого процесса. Их развитие прошло путь от высокотоксичных составов на основе свинца и мышьяка до современных "умных" и экологических решений [1].

Исторически для борьбы с обрастанием использовались материалы, выделяющие в воду токсичные вещества — биоциды. Пиком этой технологии стали покрытия на основе трибутилолова (ТБТ), которые были чрезвычайно эффективны и долговечны. Однако в 1990-

х годах было доказано, что ТБТ вызывает тяжелые генетические и репродуктивные нарушения у морских организмов, накапливаясь в пищевой цепи. В 2008 году Международная морская организация (ИМО) полностью запретила их использование, что стало толчком для интенсивных исследований в области альтернативных, экологически безопасных покрытий [2].

Современные типы необрастающих покрытий можно разделить на две большие группы: биоцидные и небιοцидные.

Принцип действия биоцидных покрытий (содержащих яды), основан на контролируемом вымывании (выщелачивании) биоцидов из матрицы покрытия в приповерхностный слой воды, создавая среду, токсичную для личинок обрастателей. Наиболее распространенными биоцидами, является медь и ее соединения (оксид меди, тиоцианат меди). Они менее токсичны для окружающей среды, чем ТБТ, но также регулируются из-за потенциального вреда для гидробионтов при накоплении в закрытых акваториях [3, 4].

Для усиления действия меди и борьбы с устойчивыми видами (например, некоторыми водорослями и моллюсками) в состав покрытий добавляют органические биоциды-бустеры (например, диурон, иргарол). Их использование также находится под строгим экологическим контролем.

Небиоцидные покрытия не убивают организмы, а физически или химически препятствуют их прикреплению [4].

К ним можно отнести фторполимерные и силиконовые покрытия с низкой поверхностной энергией, принцип действия которых основан на том, что они обладают гладкой и гидрофобной поверхностью с очень низкой энергией адгезии. Организмам физически сложно прочно прикрепиться к такой поверхности. Кроме того, при движении судна возникающие силы сдвига легко смывают слабо прикрепившиеся организмы. К преимуществам, так же можно отнести высокую долговечность (до 5+ лет), экологическую безопасность, эффективность на высоких скоростях. Недостатками таких составов являются высокая стоимость, требовательность к технологии нанесения, меньшая эффективность на статичных объектах или судах, подолгу стоящих в порту [5, 6].

Еще одним примером небιοцидных составов, могут служить гидрогелевые покрытия, принцип действия которых основан на том, что они создают на поверхности слой, на 95 – 99 % состоящий из воды. Этот "слой смазки" имитирует естественную слизистую оболочку некоторых морских организмов (например, медуз), делая поверхность нераспознаваемой для личинок-обрастателей. Перспективы таких покрытия очень многообещающи, но пока они недостаточно прочны для долгосрочного использования в суровых морских условиях.

Биомиметические и микрорельефные покрытия (Фоули-релиз) основаны на том, что поверхность покрытия имеет специфическую микротекстуру, которая повторяет структуру кожи акулы (дермальные зубчики). Эта текстура физически мешает личинкам прочно закрепиться. В отличие от покрытий с низкой поверхностной энергией, здесь важен не химический состав, а именно физическая структура. Данное направление активно развивается, однако создание долговечного и стойкого микрорельефа — сложная технологическая задача [5, 6, 7].

Будущее необрастающих покрытий: "умные" технологии, исследования, направленные на создание покрытий следующего поколения:

1. Самовосстанавливающиеся покрытия: покрытия, способные "залечивать" механические повреждения, предотвращая тем самым очаговое обрастание.

2. Покрытия с контролируемым высвобождением: системы, которые выделяют биоцид только в ответ на конкретный стимул, например, изменение pH или ферментативную активность прикрепляющихся организмов.

3. Ферментные и пептидные покрытия: использование природных ферментов или антимикробных пептидов, которые избирательно и безопасно разрушают биопленку или отпугивают личинок.

4. Комбинированные подходы: Сочетание нескольких принципов в одном покрытии, например, микрорельефа и низкой поверхностной энергии, для достижения синергетического эффекта.

Индустрия необрастающих покрытий переживает этап активной трансформации, движимой ужесточением экологических норм. Происходит переход от простого токсического воздействия к комплексным решениям, основанным на принципах "зеленой" химии и биомиметики. Идеальное покрытие будущего должно быть нетоксичным, долговечным, эффективным против широкого спектра организмов и пригодным для массового применения. Достижение этой цели требует тесной междисциплинарной совместной работы химиков, биологов и материаловедов.

Литература

1. Yebra, D. M. Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings / D. M. Yebra, S. Kiil, K. Dam-Johansen // *Progress in Organic Coatings*. – 2004. – 50(2). – С. 75-104.
2. Chambers, L. D. Modern approaches to marine antifouling coatings / L. D. Chambers, K. R. Stokes, F. C. Walsh, R. J. Wood // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – 201(6). – С. 3642-3652.
3. Lejars, M. Fouling release coatings: a nontoxic alternative to biocidal antifouling coatings / M. Lejars, A. Margaillan, C. Bressy // *Chemical Reviews*. – 2012. – 112(8). – С. 4347-4390.
4. Callow, J. A. Trends in the development of environmentally friendly fouling-resistant marine coatings / J. A. Callow, M. E. Callow // *Nature Communications*. – 2011. – 2(1). – С. 230-244.

5. Schultz, M. P. Economic impact of biofouling on a naval surface ship. / M. P. Schultz, J. A. Bendick, E. R. Holm, W. M. Hertel, // Biofouling. – 2011. 27(1). – С. 87-98.
6. Bixler, G. D. Biofouling: lessons from nature. Philosophical Transactions of the Royal Society / G. D. Bixler, B. Bhushan, // Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2012. – 370(1967). – С. 2381-2417.
7. International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ships (AFS Convention) // International Maritime Organization (IMO). URL: [https://www.imo.org/en/about/conventions/pages/international-convention-on-the-control-of-harmful-anti-fouling-systems-on-ships-\(afs\).aspx](https://www.imo.org/en/about/conventions/pages/international-convention-on-the-control-of-harmful-anti-fouling-systems-on-ships-(afs).aspx) (дата обращения: 06.10.2025).

УДК 66.094.32

РЕЦИКЛИНГ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИИЗОЦИАНУРАТА

Сипин О.Д., Панов Ю.Т., Потапочкина А.Ю., Носков А.В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых», г. Владимир, Россия

Аннотация. Исследован процесс деструкции отходов производства полиизоциануратных (ПИР) изделий методом гликолиза диэтиленгликолем (ДЭГ) в присутствии октоата калия. Проведена сравнительная характеристика полученного продукта с классическими полиэфирами для ПИР изделий. Методом ИК-спектроскопии установлено образование новых химических соединений, отсутствующих в исходных компонентах.

Ключевые слова: гликолиз, полиизоцианурат, рециклинг

RECYCLING OF WASTE FROM THE PRODUCTION OF POLYISOCYANURATE PRODUCTS

Sipin O.D., Panov Y.T., Potapochkina A.Y., Noskov A.V.

Vladimir State University, Vladimir, Russia

Abstract. The destruction of polyisocyanurate (PIR) product manufacturing waste was studied using glycolysis with diethylene glycol (DEG) in the presence of potassium octoate. A comparative analysis of the resulting product with conventional polyesters for PIR products was conducted. IR spectroscopy revealed the formation of new chemical compounds not present in the original components.

Keywords: glycolysis, polyisocyanurate, recycling

Строительная отрасль РФ является драйвером развития экономики страны и динамично растет с каждым годом. Новые задачи и требования этой индустрии требуют применения современных материалов. Одним из таких примеров является теплоизоляционные материалы на основе полиизоцианурата "ПИР". Ряд передовых производителей РФ уже производят такие панели и с каждым годом их производство неуклонно растет. ПИР пена представляет собой закрыто ячеистый вспененный термореактивный материал, обладающий высокими эксплуатационными свойствами, а

именно: низкая теплопроводность, высокая степень жесткости, высокая химическая и термическая стабильность, низкая горючесть (при должной облицовке может быть достигнут класс Г1). Однако, вместе с ростом объема производства растет и количество отходов производства (брак, технологические отходы, спил, переходы на другие толщины и плотности, пуск и остановка), которые требуют их утилизации.

Классические (физические) методы неприемлемы для данного типа отходов:

- Вторичное применение: в отличие от наиболее тоннажных полимеров (полиэтилен, полипропилен, полиэтилентерефталат) ПИР является реактопластом и не может быть переработан через расплав;
- Захоронение: благодаря своей инертности и атмосферостойкости отходы ПИР разлагаются в течение длительного времени;
- Сжигание: помимо относительно безвредного углекислого газа в атмосферу будут выделяться оксиды азота.

В данной работе рассмотрен альтернативный метод переработки, а именно химическая деградация полимерной структуры ПИР с получением гидроксил содержащих олигомеров для последующего применения в качестве исходного сырья.

По мнению ряда авторов [1,2] разрушение сшитой структуры ПИР низкомолекулярными гидроксил содержащими соединениями проходит ступенчато по методу гликолиза с образованием олигомеров с концевыми гидроксильными и аминными группами. Причем полученные гидроксилсодержащие олигомеры могут являться деструктирующими агентами по отношению к полифункциональным макромолекулам.

В данной работе рассмотрен метод гликолиза ПИР крошки диэтиленгликолем (ДЭГ). Его применение обусловлено высоким исходным гидроксильным числом, низкой вязкостью, доступностью и применением в качестве исходного сырья при производстве классических полиэфиров для ПИР изделий.

В ходе эксперимента отходы ПИР плит для гликолиза в виде измельченной крошки загружали в предварительно прогретый ДЭГ при постоянном перемешивании в количестве 30% от массы агента деструкции. По причине низкой насыпной плотности загрузку крошки ПИР плит осуществляли частями. В качестве катализатора использовали раствор калиевой соли 2-этилгексановой кислоты в ДЭГе в количестве 1% от массы ДЭГа. Деструкцию проводили в трехгорлой колбе, снабженной термометром, обратным холодильником и перемешивающим устройством. Реакционную массу нагревали при постоянном перемешивании на глицериновой бане до 210 °С после полного растворения ПИР крошки в течение 1,5-2 часов. Характеристики полученного материала указаны в Таблице 1.

Таблица 1 – Свойства продукта гликолиза

| Наименование | Значение | Классические полиэфиры для ПИР изделий |
|-------------------------------|---------------------------------------|---|
| Внешний вид | Прозрачная жидкость коричневого цвета | Прозрачная жидкость от желтого до коричневого цвета |
| Плотность, кг/м ³ | 1143 | 1150-1250 |
| Вязкость мПа*с | 180-220 | 3000-6000 |
| Гидроксильное число, мг КОН/г | 524,8 | 220-250 |
| Содержание воды, % | менее 0,5 | менее 0,1 |
| Кислотное число, мг КОН/г | 0,35 | менее 2 |

Был снят ИК-спектр полученного продукта в диапазоне длин волн 4000-400см⁻¹. В области 1800-1300см⁻¹ (рис.1) появляются полосы, отсутствующие в спектре деструктирующего агента.

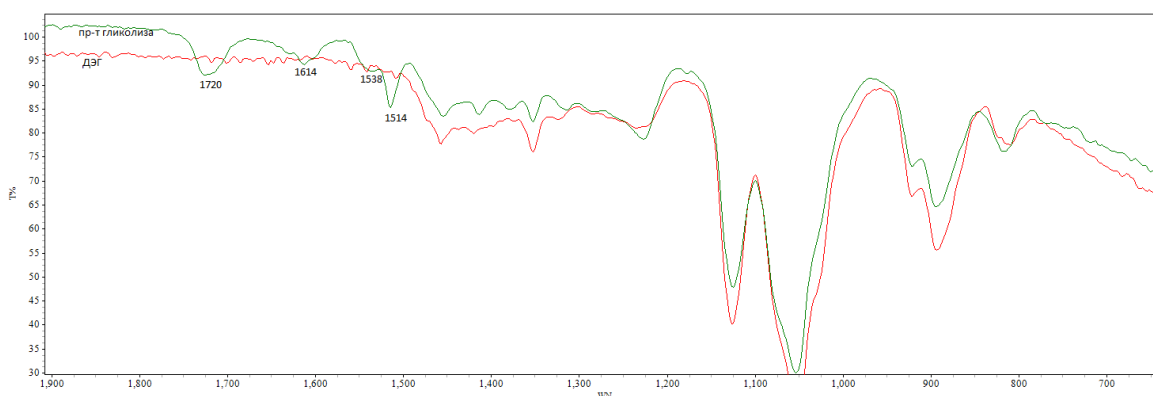


Рисунок 1 – Сравнение ИК-спектров

Уширение в области 1720 см⁻¹ связано с валентными колебаниями кратных связей углеродного атома, связанного с более электроотрицательным атомом кислорода и азота. Наличие этой полосы можно связать с появлением в продукте гликолиза сложноэфирных фрагментов входящего в состав ПИР полиэфира и уретановой группы. Область колебаний 1514 и 1538 см⁻¹ характерна для валентных колебаний ароматического кольца. Полосу 1614 см⁻¹ вероятно можно отнести к деформационным колебаниям связи N-H и ожидать фрагментов аминогрупп, полосу соответствующих валентных колебаний в данном спектре обнаружить не представляется возможным из-за наложения в соответствующей области колебаний гидроксильной группы диэтиленгликоля. Пик 1413 см⁻¹ соотносится с валентными колебаниями связи C-N в аминогруппах.

Как видно из Таблицы 1 полученный продукт гликолиза отходов ПИР плит не может применяться в чистом виде как аналог или альтернатива применяемых в настоящий момент сложных полиэфиров в основном из-за высокого гидроксильного числа, однако может быть

частично возвращен в цикл и применен, благодаря наличию гидроксильных групп, что поможет снизить количество безвозвратных отходов производства.

В настоящее время ведется работа по снижению гидроксильного числа путем замены деструктирующего агента. В частности, исследуется возможность применения полиэфиров, содержащих в своем составе ароматические группировки, что позволит сохранить их баланс и не окажет негативного влияния на термостабильность изделий с применением рекуперированного сырья.

Литература

1. Галимзянова, А.Р. Синтез, свойства и применение полиолов на основе отходов жесткого пенополиуретана //диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.06 / А.Р. Галимзянова; [Место защиты: Казанский государственный технологический университет].— Казань, 2003. — 129 с.
2. Галлямов, А. А. Структура, свойства и применение продуктов деструкции полиуретанов ди- и полиаминами : диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук : 05.17.04 / А. А. Галлямов ; [Место защиты: Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина]. — Екатеринбург, 2016. — 163 с.

УДК 66.0

ПЛЕНОЧНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ И ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВ

¹Трущелев А.В., ¹Бычкова Е.В., ²Щербина Н.А.

¹Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва, Россия

Аннотация. В работе исследованы композиции на основе полилактида и отходов растениеводства. С использованием ряда методов исследования осуществлён выбор наполнителя. Показано, что введение поликапролактона и дибутилфталата позволяет компенсировать хрупкость полилактида и улучшить адгезию с наполнителем. Разработанные пленочные композиты по свойствам соответствуют требованиям стандарта на пленки из биоразлагаемого материала и могут быть использованы в качестве упаковочного материала.

Ключевые слова: полилактид, поликапролактон, оболочка гречихи, оболочка проса, биоразлагаемые композиты, упаковочные материалы.

FILM COMPOSITES BASED ON BIODEGRADABLE POLYMERS AND INDUSTRIAL WASTE

¹Trushchelev A.V., ¹Bychkova E.V., ²Shcherbina N.A.

¹Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University
of Saratov, Engels, Russia

²National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute)

Abstract. This study investigated composites based on polylactide and plant waste. A filler was selected using a variety of research methods. It was shown that the addition of polycaprolactone and dibutyl phthalate compensates for the brittleness of polylactide and improves adhesion to the filler. The developed film composites meet the requirements of the standard for films made from biodegradable material and can be used as packaging materials.

Key words: polylactide, polycaprolactone, buckwheat husk, millet husk, biodegradable composites, packaging materials

Современная экологическая ситуация обуславливает необходимость разработки биоразлагаемых аналогов традиционных пластиков [1]. Особый интерес представляет полилактид (ПЛА) – биоразлагаемый полиэфир, получаемый из возобновляемого сырья. Однако его широкое применение ограничивается высокой хрупкостью и стоимостью [2]. Перспективным направлением является создание композиционных материалов с наполнителями растительного происхождения [3].

В работе использовали полилактид марки 4043D (NatureWorks) (ПЛА), поликапролактон (ПКЛ), дибутилфталат (ГОСТ 8728-88) (ДФБ). Наполнение проводили отходами растениеводства – оболочками гречихи (ОГ) и проса (ОП), которые измельчали до фракции <100 мкм. Получение пленочных образцов осуществляли методом литья растворов на подложку.

Сравнительный анализ ИК спектров оболочки гречихи и проса выявил некоторые различия в их химической природе. Спектр оболочки гречихи характеризуется интенсивной полосой поглощения в области $3600-3200\text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям гидроксильных групп. Это свидетельствует о высоком содержании полисахаридов и большей гидрофильности по сравнению с оболочкой проса, у которой преобладают пики в области $2900-2800\text{ см}^{-1}$.

Установленные различия подтверждаются исследованиями сорбционных свойств наполненных композитов: пленка ПЛА+ОГ демонстрирует влагопоглощение 2,6%, тогда как для композиции с оболочкой проса этот показатель составляет лишь 0,6% (рис.1).

Несмотря на то, что повышенное влагопоглощение может негативно влиять на механические свойства, оно является положительным фактором для ускорения последующего биоразложения разработанного материала.

Введение оболочки гречихи и проса приводит к ухудшению механических характеристик композитов: так прочность при растяжении (σ_p) и относительное удлинение (ϵ) наполненных пленок снижаются на 23-37% и 8-23% соответственно, в сравнении с исходной пленкой на основе ПЛА (рис.1). Это объясняется слабой адгезией на границе раздела фаз и концентрацией напряжений вокруг частиц наполнителя. Лучшими физико-механическими свойствами обладают пленочные материалы, наполненные оболочками гречихи.

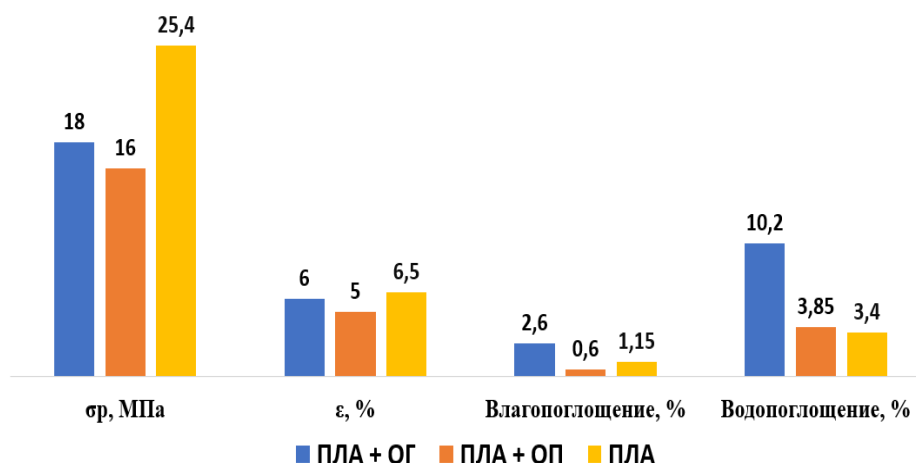


Рисунок 2 – Сравнительный график механических и сорбционных характеристик пленок на основе полилактида и отходов сельского хозяйства

Наиболее эффективной стратегией модификации оказалось создание многокомпонентной системы. Введение ПКЛ не только компенсирует хрупкость ПЛА, но и приводит к синергетическому эффекту – увеличению прочности на 29% при росте относительного удлинения на 40%. Дальнейшее введение пластификатора ДБФ позволяет достичь оптимального баланса свойств.

В составе ПЛА/ПКМ+ДБФ+ОГ негативное влияние наполнителя на деформационно-прочностные свойства существенно нивелируется благодаря синергическому действию компонентов. Прочность материала составляет 21,1 МПа при относительном удлинении 6,6%, что делает его перспективным для производства биоразлагаемой упаковки (табл.1).

Таблица 1- Сравнительная таблица физико-механических характеристик пленочных материалов с добавлением ПКМ

| Состав | σ_p , МПа | ϵ , % |
|--------------------|------------------|----------------|
| ПЛА | 25,4 | 6,5 |
| ПЛА/ПКЛ | 32,8 | 9 |
| ПЛА + ДБФ | 20,6 | 10 |
| ПЛА/ПКЛ + ДБФ | 24,7 | 12 |
| ПЛА + ДБФ + ОГ | 16,2 | 5 |
| ПЛА/ПКЛ + ДБФ + ОГ | 21,1 | 6,5 |

Полученные материалы представляют практический интерес для создания биоразлагаемой упаковки, сочетающей эксплуатационные характеристики и экологическую безопасность.

Литература

1. Ребиндер, П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. – М.: Наука, 2018. – 384 с.
2. Фридрих, К. Ударная вязкость полимерных композитов // Полимерные науки. – 2019. – Т. 44. – № 3. – С. 45-52.
3. Kabir, M.M. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites // Composites Part B: Engineering. – 2020. – Vol. 45. – P. 123-145.

УДК 628.3

ФИТОТОКСИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ СУЛЬФАТ-ИОНОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ И СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ИХ СНИЖЕНИЯ

¹Шеркузиев Д.Ш., ¹Хамдамова З.Ш., ²Хамдамов Д.М.

¹Наманганский государственный технический университет,
г. Наманган, Республика Узбекистан

²Акционерное общество «Ферганаазот», г. Фергана, Республика Узбекистан

Аннотация. В статье рассматривается фитотоксическое действие сульфат-ионов (SO_4^{2-}), содержащихся в промышленных сточных водах, на рост и развитие растений. На основании санитарных норм Узбекистана и международных стандартов проведен анализ содержания сульфат-ионов в воде трех скважин (скважина №9, скважина №10 и скважина №12). Определено содержание сульфат-ионов в пробах воды и проведено сравнение их пригодности для орошения. Приведены сведения о допустимых концентрациях сульфатов для различных сельскохозяйственных культур, а также о современных методах их снижения. *Ключевые слова:* сульфат-ионы, фитотоксичность, промышленные сточные воды, методы очистки, сельское хозяйство.

PHYTOTOXIC EFFECT OF SULFATE IONS IN INDUSTRIAL WASTEWATER AND MODERN TECHNOLOGIES FOR THEIR REDUCTION

¹Sherkuziev D.Sh., ¹Khamdamova Z.Sh., ²Khamdamov D.M.

¹Namangan State Technical University, Namangan, Uzbekistan

²Farganaazot JSC, Fergana, Uzbekistan

Abstract. The article discusses the phytotoxic effect of sulfate ions (SO_4^{2-}) contained in industrial wastewater on plant growth and development. Based on the sanitary norms of Uzbekistan and international standards, the content of sulfate ions in the water of three wells (well No. 9, well No. 10 and well No. 12) was analyzed. The content of sulfate ions in water samples was determined and their suitability for irrigation was compared. Information on permissible sulfate concentrations for various agricultural crops, as well as modern methods for reducing them, is provided.

Keywords: Sulfate ions, phytotoxicity, industrial wastewater, purification methods, agriculture.

Анионы сульфата (SO_4^{2-}) широко распространены в природных водных системах. Их избыточное накопление вызывает засоление почв, ухудшение качества оросительных ресурсов и токсический эффект для сельскохозяйственных культур [1, с. 215–218]. Особенно высокие концентрации наблюдаются в сточных водах химической, металлургической и нефтегазовой промышленности [2, с. 170–174]. Поэтому изучение последствий воздействия SO_4^{2-} и разработка методов их удаления является актуальной задачей.

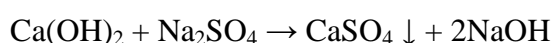
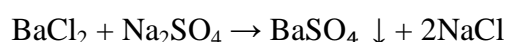
Сульфат-ионы являются основным источником серы для растений, которая входит в состав аминокислот, ферментов и коферментов [3]. Однако их содержание выше 500 мг/л приводит к физиологическим нарушениям и снижению урожайности [4].

Таблица 1 – Международные нормативы по содержанию сульфатов в воде.

| Организация | Тип воды | Предельно допустимая концентрация (мг/л) | Примечание |
|---|-------------------|--|---|
| ФАО (FAO) | Оросительная вода | ≤ 250 мг/л | Безопасно для сельскохозяйственных культур [5] |
| ВОЗ (WHO) | Питьевая вода | 500 мг/л | Максимально допустимый уровень для питьевой воды [6] |
| Агентство по охране окружающей среды США (US EPA) | Оросительная вода | 500 мг/л | Превышение может быть вредно для сельскохозяйственных культур [7] |

Для очистки сточных вод от сульфат-ионов применяется комплекс методов:

1. Химическое осаждение. Сульфаты переводятся в нерастворимые соединения (BaSO_4 , CaSO_4). Метод широко описан в работах Lens и соавт. [8].



2. Биологическая редукция. Сульфатредуцирующие бактерии (*Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum*) восстанавливают SO_4^{2-} до S^{2-} , образуя сероводород. Метод подробно рассматривается в монографии Lens и др. [8].

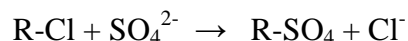


3. Адсорбционные технологии. Использование активированного угля, цеолитов и биоугля как сорбентов исследовано Chojnacka [9].

4. Мембранные процессы. Применение нанофильтрации и обратного осмоса для удаления SO_4^{2-} подробно описано в работах Gupta [3].

$$P = \Delta P - \Delta \pi$$

5. Ионный обмен. Использование анионообменных смол (R-Cl) для селективного удаления сульфатов показано в исследованиях Marschner [2].



На основании анализа проб воды из трех скважин № 9, № 10 и № 12, куда сбрасываются непригодные сточные воды технологических процессов АО «Ферганаазот», получены результаты, представленные в таблице 2 и на рисунке 1:

Таблица 2 – Химический анализ проб воды из скважин №9, №10, №12

| Скважина | SO ₄ ²⁻ (мг/л) | Доля среди анионов (%) | Соответствие нормам |
|----------|--------------------------------------|------------------------|---------------------|
| №9 | 285 | 51 | слегка выше нормы |
| №10 | 379 | 47 | выше нормы |
| №12 | 203 | 49 | в пределах нормы |

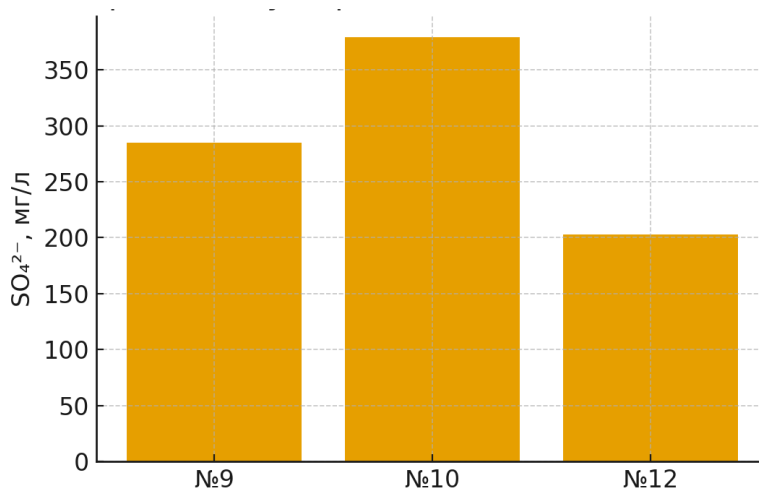


Рисунок 1 – Сравнительное содержание сульфат-ионов в подземных водах

Таким образом, было установлено, что:

- сульфат-ионы необходимы растениям, но их избыток (≥ 500 мг/л) приводит к токсичности;
- оптимальная концентрация составляет 200–250 мг/л [5];
- эксперименты показали, что наиболее благоприятной для орошения является вода из скважины №12;
- для скважин №9 и №10 необходима очистка методами химического осаждения [8], мембранных технологий [3] или биологической редукции [8].

Литература

1. Alloway B.J. Heavy Metals in Soils. – Springer, 2013. – С. 215–218.
2. Marschner H. Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants. – Academic Press, 2012. – С. 170–174.
3. Gupta S.K., Gupta I.C. Management of Saline Soils and Waters. – Oxford & IBH, 1997. – С. 98–

104.

4. Tripathi A. et al. Sulphate toxicity in plants: A review // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2020. – Vol. 195. – P. 110–118.
5. FAO. *Water Quality for Agriculture*. – Rome, 2017. – С. 45–47.
6. WHO. *Guidelines for Drinking-water Quality*. – 4th ed. – Geneva, 2011. – С. 233.
7. EPA. *National Secondary Drinking Water Regulations*. – Washington, 2016. – С. 56.
8. Lens P., Visser A., Pol L.W.H., Hulshoff Pol C.W. *Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution*. – IWA Publishing, 2000. – С. 65–70.
9. Chojnacka K. Biosorption of sulphates from water // *Chemosphere*. – 2010. – Vol. 78. – P. 29–34

УДК 631.85:661.635:543

ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВТОРИЧНЫХ КИСЛОТ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Шерматов А.Х., Шеркузиев Д. Ш.

¹Наманганский государственный технический университет,
г. Наманган, Республика Узбекистан

Аннотация. В данной тезисной работе исследованы методы переработки и очистки отходящей серной кислоты, образующейся в процессе промышленного производства катионитов, а также технология её применения для химического разложения самаркандского фосфорита с целью получения удобрений. Кроме того, рассмотрен подход «безотходной технологии», где показаны возможности эффективного ресурсного оборота за счёт повторного использования серной кислоты без образования дополнительных отходов. В работе приведены методы химической очистки отходов, определение свойств полученной серной кислоты (химический анализ, XRF/XRD), условия разложения фосфорита и фазовый анализ полученного продукта методом XRD.

Ключевые слова: серная кислота, отработанная кислота, очистка, фосфорит, разложение, удобрение, XRD, XRF, Самарканд, безотходная технология

PRODUCTION OF PHOSPHORIC FERTILIZERS FROM INDUSTRIAL SECONDARY ACIDS AND THEIR PHYSICOCHEMICAL ANALYSIS

Shermatov A.Kh., Sherquziyev D.Sh.

Namangan State Technical University, Namangan, Uzbekistan

Abstract. In this thesis work, the methods of processing and purification of waste sulfuric acid, which is formed in the process of industrial production of cation exchangers, as well as the technology of its application for chemical decomposition of Samarkand phosphorite in order to obtain fertilizers, are investigated. In addition, the "waste-free technology" approach is considered, where the possibilities of effective resource turnover are shown through the reuse of sulfuric acid without the formation of additional waste. The paper presents methods of chemical waste treatment, determination of the properties of the obtained sulfuric acid (chemical analysis, XRF/XRD), conditions of phosphorite decomposition, and phase analysis of the obtained product by XRD.
Keywords: sulfuric acid, waste acid, purification, phosphorite, decomposition, fertilizer, XRD, XRF, Samarkand, waste-free

Количество отходящей серной кислоты в промышленном производстве ежегодно возрастает [1]. Данная кислота содержит многочисленные загрязнители (органические соединения), нейтрализация которых приводит к образованию большого объема отходов и вызывает экологические проблемы [2]. Поэтому применение подхода «безотходной технологии» является важным направлением [3]. В этом случае отходящая серная кислота очищается, перерабатывается и используется для взаимодействия с местным сырьём, таким как самаркандский фосфорит, в результате чего получают фосфорные удобрения. Этот процесс обеспечивает рациональное использование ресурсов и экологическую безопасность [4].

В качестве объекта исследования были выбраны отходящая серная кислота, образующаяся при производстве катионитов, и образец самаркандского фосфорита. Состав самаркандского фосфорита был исследован методом XRD (рис.1).

| | | | | | | |
|-------|-------------|--------|--------|--------|-----------------|----------|
| CaO | 66.1 mass% | 0.0603 | 0.0112 | 0.0335 | M:Ca-K α | 23.84181 |
| P2O5 | 18.6 mass% | 0.0317 | 0.0244 | 0.0732 | L:P-K α | 39.81933 |
| SiO2 | 5.97 mass% | 0.0350 | 0.0268 | 0.0805 | L:Si-K α | 3.27813 |
| Al2O3 | 3.38 mass% | 0.0590 | 0.0960 | 0.288 | L:Al-K α | 0.46362 |
| SO3 | 2.86 mass% | 0.0098 | 0.0093 | 0.0280 | L:S-K α | 10.13418 |
| Sc2O3 | 1.12 mass% | 0.0700 | 0.194 | 0.581 | M:Sc-K α | 0.17645 |
| Fe2O3 | 0.851 mass% | 0.0046 | 0.0021 | 0.0062 | M:Fe-K α | 1.59734 |
| K2O | 0.284 mass% | 0.0082 | 0.0155 | 0.0464 | M:K-K α | 0.08495 |

Рисунок 1 - Состав самаркандского фосфорита, полученный методом XRD

С помощью физико-химических методов анализа было доказано, что в составе отходящей кислоты отсутствуют иные примеси, кроме органических, и она была очищена методом механической фильтрации. Далее очищенная кислота использовалась для обработки самаркандского фосфорита, при этом процесс разложения проводился в различных соотношениях. Полученные продукты были проанализированы методом XRD, и были получены следующие результаты.

| | | | | | | |
|-------|-------------|--------|--------|--------|-----------------|----------|
| CaO | 31.9 mass% | 0.0671 | 0.0191 | 0.0572 | M:Ca-K α | 7.59353 |
| P2O5 | 23.0 mass% | 0.0311 | 0.0160 | 0.0481 | L:P-K α | 45.56599 |
| Al2O3 | 2.88 mass% | 0.0524 | 0.0981 | 0.294 | L:Al-K α | 0.36896 |
| SiO2 | 2.22 mass% | 0.0207 | 0.0283 | 0.0850 | L:Si-K α | 1.11966 |
| Fe2O3 | 1.04 mass% | 0.0046 | 0.0019 | 0.0057 | M:Fe-K α | 2.49439 |
| Sc2O3 | 0.361 mass% | 0.0327 | 0.0901 | 0.270 | M:Sc-K α | 0.07140 |

Рисунок 2 – Состав обработанного самаркандского фосфорита методом XRD

По результатам XRD-анализа установлено, что в процессе разложения образуются фазы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и другие фосфаты. Согласно экспериментальным данным, содержание P_2O_5 в удобрении увеличилось до 22–24%, часть CaO выпала в осадок в виде $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а SiO_2 и Al_2O_3 в основном сохранились в виде инертных фаз. В результате в составе полученного продукта увеличилось количество растворимых фосфатных

соединений, обладающих высокой агрономической ценностью.

Наиболее важным аспектом является то, что в рамках «безотходной технологии» не образовались дополнительные отходы, а существующие были переработаны. Этот процесс является значимым фактором для повышения экологической безопасности и снижения себестоимости производства.

Исследование показало, что после очистки отходящая серная кислота может эффективно разлагать самаркандский фосфорит с получением фосфорных удобрений. В результате эксперимента содержание фосфора в удобрении увеличилось, а его ценность для сельского хозяйства возросла. Процесс соответствует принципам безотходной технологии, обеспечивая рациональное использование ресурсов и экологическую безопасность. Данный метод может быть широко внедрён в промышленности в будущем.

Литература

1. Козлов, В.А. Химическая технология минеральных удобрений. – М.: Химия, 2016. – 352 с.
2. Shermatov, A.H., Sherquziyev, D.Sh. Reprocessing of waste sulfuric acid for phosphorus fertilizer production // Chemical Technology Journal. – 2024. – Т. 28. – № 3. – С. 45–52.
3. Смирнов, И.В. Использование фосфоритов Средней Азии в производстве удобрений // Химическая промышленность. – 2021. – № 7. – С. 12–19.
4. Ivanov, P.P., Petrov, N.N. Sulfuric Acid Recovery in Ion-Exchange Resin Production // Journal of Environmental Engineering. – 2022. – Vol. 48, No. 2. – P. 88–95.

УДК [541.183 + 615.281.9]: 53.623.54.

ГЛАУКОНИТОВЫЕ И СТЕКЛЯННЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВПИТЫВАЮЩЕГО МАТЕРИАЛА С БАКТЕРИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Щербакова Н.Н., Сержантов В.Г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

Аннотация. Для создания впитывающего материала с бактерицидным действием для поверхностных ран и ожогов, применения в физиотерапии артрозов, исследованы глауконитовые материалы и полые стеклянные микросферы. Размеры исследованных материалов и их состав позволяют использовать совместно порошки глауконита и ПМС. Предварительные испытания глауконитового пигмента как присыпки при лечении ожогов, показали перспективность его применения в медицине.

Ключевые слова: глауконит, полые стеклянные микросферы, ожоги, минеральные наполнители, поражение кожи.

GLAUCONITE AND GLASS FILLERS FOR CREATING A SOAKING MATERIAL WITH BACTERICIDAL PROPERTIES.

Shcherbakova N.N., Serzhantov V.G., Venig S.B., Zakharevich A.M.

Saratov State University, Saratov, Russia,

Abstract. Glaucosite materials and hollow glass microspheres have been studied to create an absorbent material with a bactericidal effect for superficial wounds and burns, as well as for use in the physical therapy of arthrosis. The size and composition of the studied materials allow for the combined use of glaucosite powders and hollow glass microspheres. Preliminary tests of glaucosite pigment as a powder for treating burns have shown its potential for medical applications.

Keywords: glaucosite, hollow glass microspheres, burns, mineral fillers, skin damage

При лечении ожогов применение в флюидизирующем слое аэротерапевтических кроватей бактерицидных гранул показало подавление инфекции на поверхности ран, улучшение общего состояния пациентов, ускорение эпителизации и регенерации поверхностных ожогов. Создание микроклимата способствовало расширению кровеносных сосудов в шоке, изменению катаболизма после операции, снижению боли (W.D. Winters (1990). Теплый воздух, проходя сквозь керамические микросферы со скоростью 0,6 м/мин, вызывал их флюидизацию, расположенная поверх синтетическая сеть, не пропускает шарики с ячейками диаметром 30 мк, создаются комфортное «парящее» состояние для пациента. Рост бактерий предотвращается благодаря высокому уровню pH (~11). Флюидизирующий слой с бактерицидными гранулами показал за 24-48 часов тысячекратное уменьшение колониеобразующих единиц (КОЕ) бактерий на поверхности микросфер, что способствует подавлению инфекции ожоговых ран [1].

Основная проблема, требующая решения – сорбирование раневого отделяемого, загрязнение биологическими выделениями больного и лекарствами, комкование микросфер и потеря ими способности «кипеть». Известны изделия «Альсария»- подушка, с двумя чехлами, внутренний из воздухопроницаемой ткани с ячейками менее 15 мкм, а наполнитель смесь из микросфер из натриево-боросиликатного стекла размерами 15-200 мкм и из калий-натриевого стекла размерами 50-160 мкм с кремний - органическим покрытием. Предложен механизм лечебного действия: между микросферами с кремний - органическим покрытием и клетками возникают электрохимические и энергоинформационные взаимодействия, изменяющие свойства клеток и биологически активных веществ в организме. В месте контакта тела с изделием восстанавливается нормальная деятельность клеток, органа и всего организма. Физиотерапия с использованием микросфер, при лечении пациентов с артритами и артрозами совместно с традиционной терапией показала положительную тенденцию, снижение или исчезновение боли и отека сустава. Данные изделия способны улучшать лимфо- и кровообращение в области суставов и позвоночника и устранять боль при

невралгиях и миалгиях, снижать уровень воспаления [2]. Известно и о детоксицирующей способности глауконита при наружном применении в комплексной терапии больных с воспалительными заболеваниями кожи (атопический дерматит): глауконит способствовал выраженному снижению степени эндогенной интоксикации организма [3].

С учетом приведенных данных, с целью создания впитывающего наполнителя, обладающего бактерицидным действием, в СГУ им. Н.Г.Чернышевского и кафедры сорбционных материалов на базе ООО «ЭкоСорбент» проводились исследования образцов полых микросфер (ПМС) боросиликатного состава и глауконитовых материалов. ООО «ЭкоСорбент» разработаны технологии получения глауконитовых наноматериалов и проводились исследования глауконита как энтеросорбента и носителя лекарственных средств [4-5].

Определение размеров и морфологии материалов проводились на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA II LMU, элементный состав исследуемых образцов определялся с помощью энергодисперсионного микроанализа и химико-аналитическим методом. Содержание оксидов кремния и бора в образцах ПМС составило 71,5-71,9 и 6,9-8,5 вес. % соответственно. Кроме того, в состав стекла входят оксиды кальция, натрия, магния, алюминия, в гораздо меньших количествах содержатся оксиды меди и фосфора. Глауконит - слоистый калийсодержащий водный алюмосиликат: основу структуры составляет двухмерный слой из радикалов $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$, в межслоевом пространстве располагаются ОН-группы и катионы металлов (Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , K^{+}) связанные с вершинами тетраэдров. Глауконит имеет аналогичный ПМС набор химических элементов в своем составе и чешуйчатое строение, способен покрывать, прилипать к поверхности ПМС и заполнять пространство между сферами, при этом сохраняя воздухопроницаемость смеси. На рисунке 1 представлены результаты исследования тонкой фракции в пробе глауконита после измельчения.

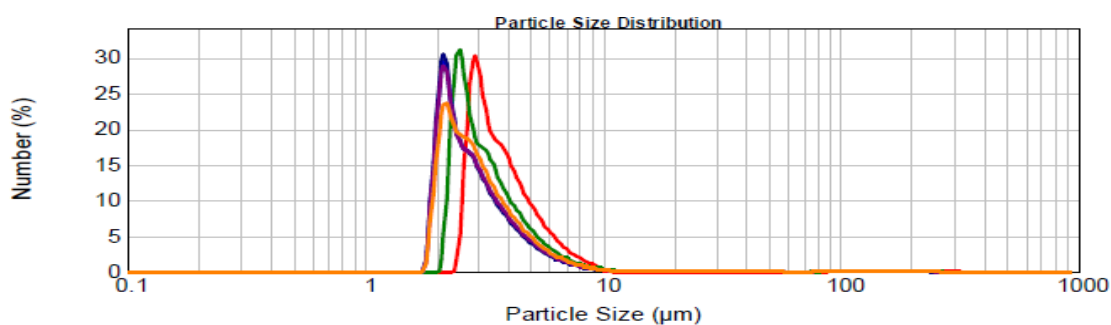


Рисунок 1 – Содержание частиц мелкой фракции в пробе глауконита после измельчения

На рисунке 2 представлен общий вид ПМС и скол микросферы, наглядно демонстрирующий толщину стеклянной оболочки относительно диаметра сферы. В

зависимости от диаметра сферы толщина стенки оболочки значительно варьируется: 0,35-0,72 μm .

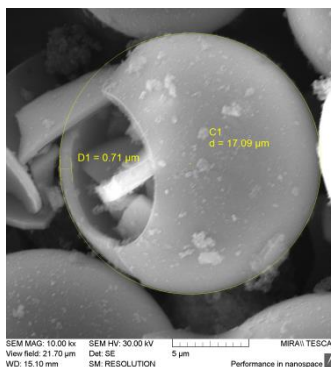


Рисунок 2 – Общий вид микросферы, определение наружного диаметра и толщины стеклянной оболочки ПМС

Для пяти марок ПМС определялось распределение по размерам микросфер. Получены следующие результаты: содержание сфер диаметром 0-20 мкм в пределах 20- 40 %; 10-20 мкм - до 15-25 % 20-40 мкм - 15-35 %. Таким образом, проведенные измерения позволяют применять совместно ПМС и глауконитовые порошки.

В порядке эксперимента неоднократно были проведены наблюдения за воздействием порошка глауконита на лечение ожога (паром) (рис.3).



Рисунок 3 – Стадии заживления ожоговой раны при нанесении порошка глауконита: а – обработанная свежая рана; б – промежуточный этап заживления; в – образование нового слоя кожи

После нанесения глауконитового пигмента сразу же на область ожога наблюдалось снижение боли, воспаления и покраснения кожи. Жидкие выделения благополучно сорбировались глауконитом, поврежденная кожа плотно прилегла к тканям, и под сухой пленкой благополучно образовалась новая кожа.

В результате проведенных измерений технических характеристик ПМС и обогащенного глауконита можно сделать вывод о возможности получения сорбирующего наполнителя, обладающего бактерицидными свойствами, для повязок, матрасов и кроватей в т.ч. ожоговых центров, состоящего из смеси ПМС и порошка глауконита, сохраняющей подвижность и воздухопроницаемость.

Литература

1. Агапов, И. Л. Использование флюидизирующей кровати в комплексной терапии эпидермолитических заболеваний кожи/ И. Л. Агапов, А.А. Зорькин, Е. Н. Ефанова, А. А. Шапилов, К. В. Шапилова// Лечащий врач. – 2018. - № 5. – С. 53-55
2. Карпов, А. М. Новая технология аппликационных и иммерсионных методов лечения, профилактики и реабилитации / А. М. Карпов, Е. В. Шураева :методические рекомендации по клиническому применению аппликаторов и подушек на основе микросфер. - СПб: 2016. – 55 с.
3. Мавлянова, Ш.З. Детоксицирующее лечебное действие природного минерала глауконит у больных атопическим дерматитом / Ш.З. Мавлянова, А.И. Исмогилов, Ш.Н. Мирзакулова //Терапевт. - 2024.- N 1.-С.11-19.
4. Щербакова, Н.Н. Технологический контроль процесса обогащения природного алюмосиликатного сырья с использованием электронной микроскопии/ Щербакова Н.Н., Захаревич А.М., Сержантов В.Г., Вениг С.Б. // Технологическая минералогия в оценке качества минерального сырья природного и техногенного происхождения. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2023. - С. 57–60.
5. Щербакова, Н. Н. Глауконитовые материалы для очистки почвы, водоемов и живых организмов от радионуклидов, тяжелых металлов и экотоксикантов / Н. Н. Щербакова, В. Г. Сержантов, С. Б. Вениг // Вестник Военного инновационного технополиса «ЭРА». – 2023. - Т. 4. - № 4. – С. 398-402.

Современные проблемы и перспективы развития
в образовании, управлении, экономике

УДК 519.852.6

**НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРЕПОДАВАНИЯ
РАЗДЕЛА «ЛИНЕЙНОЕ ПРОГРАММИРОВАНИЕ»
В ТЕХНИЧЕСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

Александров М.И., Иващенко М.А., Серебряков А.В.

Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

Аннотация. Обсуждаются некоторые аспекты учебных задач линейного программирования.

Ключевые слова: линейное программирование, симплекс-метод, методика преподавания

**SOME ASPECTS OF TEACHING THE SECTION
"LINEAR PROGRAMMING" AT THE TECHNICAL UNIVERSITY**

Alexandrov M.I., Ivashchenko M.A., Serebryakov A.V.

Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University
of Saratov, Engels, Russia

Abstract. Some aspects of educational problems of linear programming are discussed.

Keywords: linear programming, simplex method, teaching methods

Раздел «Линейное программирование» традиционно входит в программу таких учебных курсов как «Исследование операций», «Математическое программирование» и «Методы оптимизации». Проблему решения задачи линейного программирования (ЗЛП) принято считать полностью и окончательно решенной благодаря разработке симплекс-метода. Данный результат был изложен в классической монографии [1]. Заметим, что с того момента прошло более полувека, но с тех пор симплекс-метод остается основным методом решения задач с числом независимых переменных от трех и больше. Это формирует у ряда студентов восприятие проблемы, которое можно назвать «расслабленным». Возникает представление, что любая ЗЛП решается буквально по одному и тому же математическому шаблону, и при этом не может возникнуть осложнений, связанных с особенностями конкретной прикладной задачи. Такая оценка ситуации подкрепляется доступностью онлайн сервисов, которые позволяют ввести исходные данные и получить некоторый готовый результат без развернутого описания решения.

Учебные планы, принятые в технических университетах для направлений подготовки «Информатика и вычислительная техника» и «Программная инженерия», предусматривают изучение

нескольких разделов, отнесенных к исследованию операций. Как правило, на весь курс отводится один семестр. Это представляется вполне оправданным при том, что на занятиях будут показаны примеры, в которых оптимальное решение прикладной задачи требует дополнительного анализа. Далее будет рассмотрен подобный пример.

Используем учебное задание, предлагаемое студентам в известном учебном пособии [2]. Постановка задачи следующая. На приобретение оборудования для нового производственного участка выделено 300000 ден.ед. Оборудование предполагается разместить на площади 45 м². Участок может быть оснащен оборудованием трех видов:

- 1) машинами, каждая из которых стоит 6000 ден.ед., занимает площадь 9 м² и производит 8000 ед. продукции за смену;
- 2) машинами, каждая из которых стоит 3000 ден.ед., занимает площадь 4 м² и производит 4000 ед. продукции за смену;
- 3) машинами, каждая из которых стоит 2000 ден.ед., занимает площадь 3 м² и производит 3000 ед. продукции за смену.

Требуется построить модель, на основе которой можно сформулировать задачу определения плана приобретения оборудования, обеспечивающего наибольшую производительность всего участка. Найти оптимальный план.

Сделаем общее замечание: искомый план должен учитывать, что количество единиц оборудования есть число целое и неотрицательное. Это требование делает задачу более громоздкой для решения.

Первый подход, который напрашивается для неискушенного исполнителя: решить задачу, не учитывая требование целочисленности; получить в такой постановке оптимальный план; найти целые значения аргументов, ближайшие к этому плану. Обозначим число единиц оборудования трех видов через x_1, x_2, x_3 соответственно, $P(x_1, x_2, x_3)$ – целевая функция, производительность участка. Тогда мы приходим к следующей ЗЛП в симметричной форме

$$\begin{aligned} P(x_1, x_2, x_3) &= 1000 \cdot (8x_1 + 4x_2 + 3x_3) \rightarrow \max; \\ 6x_1 + 3x_2 + 2x_3 &\leq 300, \quad 9x_1 + 4x_2 + 3x_3 \leq 45, \quad x_1, x_2, x_3 \geq 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Переходим далее за счет введения дополнительных переменных x_4, x_5 к канонической форме ЗЛП

$$\begin{aligned} P(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5) &= 1000 \cdot (8x_1 + 4x_2 + 3x_3) + 0 \cdot x_4 + 0 \cdot x_5 \rightarrow \max; \\ 6x_1 + 3x_2 + 2x_3 + x_4 &= 300, \quad 9x_1 + 4x_2 + 3x_3 + x_5 = 45, \quad x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 \geq 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Решение задачи (2) может быть получено с помощью стандартной процедуры симплекс-метода, которая была реализована авторами в мини-приложении. Оптимальный план будет содержать компоненты $x_1 = 0, x_2 = 11,25, x_3 = 0$. Учитываем далее требование целочисленности. При этом неравенства в системе ограничений из (1) должны выполняться. В результате предлагаем в данной прикладной задаче план $x_1 = 0, x_2 = 11, x_3 = 0$ с производительностью $P=44000$ ед. за

смену.

Зададимся вопросом: этот план действительно оптимальный? Учтем с самого начала, что адекватно описывает проблему задача целочисленного программирования. Мы приходим к необходимости использовать специальный метод – метод Гомори [2]. Обращение к известному онлайн сервису math.semestr.ru позволило получить план с компонентами

$$x_1 = 0, x_2 = 9, x_3 = 3. \quad (3)$$

Это обеспечило производительность $P=45000$ ед. за смену.

Мы убедились, что более аккуратный подход к построению математической модели позволил улучшить результат в прикладной задаче. Однако оказывается, что можно построить решение, которое с практической точки зрения является ещё более привлекательным. В пособии [2] приведен оптимальный план

$$x_1 = 0, x_2 = 0, x_3 = 15, \quad (4)$$

при котором $P=45000$ ед. за смену. Производительность в планах (3), (4) получается одинаковой. Преимущество плана (4) проявляется в дополнительной оценке затрат денежных средств

$$S(x_1, x_2, x_3) = 1000 \cdot (6x_1 + 3x_2 + 2x_3).$$

Действительно, $S(0;0;15) = 30000 < 33000 = S(0;9;3)$. Так что план (4) более экономный при той же эффективности.

Литература

1. Данциг, Дж. Линейное программирование, его применения и обобщения. – М.: Издательство «Прогресс», 1966. – 600 с.
2. Сборник задач и упражнений по высшей математике. Математическое программирование: Учебное пособие / Под общ. ред. А.В. Кузнецова, Р.А. Рутковского. – СПб.: Издательство «Лань», 2010. – 448 с.

УДК 331.538

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТРУДОУСТРОЙСТВА ВЫПУСКНИКОВ ВУЗА

Дикун Н.А., Ермакова М.Л., Забудькова И.В.

Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

Аннотация. В статье выявлены основные компоненты функциональной грамотности и рассмотрена необходимость ее формирования в целях повышения эффективности трудоустройства студентов ВУЗа. В работе использованы эмпирические данные из научных исследований других авторов по данной проблеме.

Ключевые слова: функциональная грамотность, компоненты функциональной грамотности, трудоустройство

IMPROVING THE EFFICIENCY OF UNIVERSITY GRADUATES' EMPLOYMENT

Dikun N.A., Ermakova M.L., Zabudkova I. V.

Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University
of Saratov, Engels, Russia

Abstract. The article identifies the main components of functional literacy and discusses the need to develop it in order to improve the employment efficiency of university students. The paper uses empirical data from scientific studies by other authors on this issue.

Keywords: functional literacy, components of functional literacy, and employment

Молодежь составляет самостоятельную категорию рынка труда, которая имеет свои особенные характеристики. Отдельным сегментом данной категории выделим студентов-выпускников высшего образования инженерных специальностей, обладающих мощным инновационным и технологическим потенциалом. Однако именно этот сегмент рынка является наиболее уязвимым в силу отсутствия у студентов опыта профессиональной деятельности в условиях все ужесточающихся требований работодателей к выпускникам. По данным исследователей, удельный вес трудоустроенных выпускников инженерных специальностей высшего образования снижается с 86 % в 2016 г. до 81 % в 2024 г. [6] Причем из них только 52 % выпускников технических ВУЗов работают по специальности, 28 % - трудятся в смежных профессиях [1]. Остальные же 20 % чаще всего занимаются переобучением для освоения второй специальности.

В итоге процесс перехода молодого человека из статуса студента к статусу работника проходит довольно сложно. В результате 40 % опрошенных студентов считают, что найти работу после получения диплома можно с большим трудом, 10 % и вовсе считают, что найти работу выпускнику невозможно [7].

Обучение в ВУЗе направлено на формирование профессиональных компетенций, освоение которых недостаточно для эффективного трудоустройства студентов-выпускников. По данным исследований, почти 63 % выпускников ВУЗов заявило о неготовности к жизни и труду в современных условиях рынка труда [5]. В контексте этого вопроса, помимо профессиональных компетенций, выпускнику технического ВУЗа необходимы навыки для успешного перехода от обучающегося к занятому работнику. В реальных условиях будущие профессионалы в процессе трудоустройства сталкиваются со многими проблемами, такими как:

1. Ошибки в расстановке приоритетов. Студенты не желают работать по приобретенной специальности за невысокую заработную плату, невзирая на необходимость профессионального вклада в профессию. Более 78 % студентов-выпускников не собираются работать по специальности при условии низкой оплачиваемости данной должности. К

основным требованиям к работодателю студенты-выпускники относят продвижение по карьерной лестнице (92,2%) и своевременный уровень зарплаты (78,4%) [5].

2. Отсутствие навыков поиска информации и анализа рынка труда, отсутствие владения технологиями поиска вакансий. Будущие профессионалы предпочитают находить работу через непосредственное взаимодействие с работодателем, в результате прохождения производственной практики, с помощью сети Интернет и через родственников, знакомых. Использование в процессе поиска работы специальных субъектов рынка труда (службы трудоустройства и др.) ребятами не рассматривается [5].

3. Отсутствие самоопределения на рынке труда и понимания пути развития трудовой карьеры. По данным исследований, точно уверены, что будут искать профессию по специальности, составляет менее 60 %, почти 40 % выпускников не определились с профессией и более 35 % собираются еще продолжить обучение [4].

4. Отсутствие навыков прохождения собеседований и презентации своих способностей в процессе коммуникации с работодателями и посредниками рынка труда. Сами студенты считают, что помимо знаний в профессиональной деятельности, для трудоустройства важны такие качества как «наличие таких личных коммуникативных качеств, как умение презентовать себя, вести переговоры, проходить собеседование и другие» (58 %) [5].

5. Неуверенность в успехе самостоятельного поиска места работы и привлечение дополнительной помощи в лице родственников и знакомых. 44 % опрошенных студентов считают, что для эффективного трудоустройства необходимы связи и личные знакомства [4].

Эти причины свидетельствуют о низкой адаптации студентов-выпускников к современным условиям рынка труда. Для более успешной адаптации в период обучения студента в образовательных учреждениях необходимо сформировать дополнительные знания, умения и навыки для решения вопросов трудоустройства. Значит, особым фактором, влияющим на эффективность трудоустройства является способность выпускника вступать в отношения с субъектами рынка труда, быстро адаптироваться, функционировать и конкурировать в нем [2].

Способность максимально быстро адаптироваться во внешней среде и активно в ней функционировать представляет функциональную грамотность. А.А. Леонтьев писал, что функционально грамотный человек способен использовать полученные знания, умения и навыки для решения разных жизненных задач, проблем в общественной, научной деятельности, в общении и социальных отношениях [3].

К основным компонентам функциональной грамотности студента технического Вуза в нашем исследовании отнесем:

1. Общие и профессиональные компетенции.

2. Коммуникативные навыки.
3. Поведенческие характеристики.
4. Мотивационные установки.
5. Аналитическое мышление.

Общие подразумевают грамотное владение русским языком, владение иностранным языком, общее владение IT-технологиями; уяснение процессов, проходящих в обществе и экономике; понимание бизнес-процессов деятельности предприятия и их взаимосвязей.

Профессиональные компетенции выпускников формируются на основе профессиональных стандартов, соответствующих профессиональной деятельности, и определяются степенью их освоения в соответствии с программой бакалавриата определенного направления выпускников.

Коммуникативные навыки охватывают способность выпускников ясно выражать свои мысли; умения презентовать себя и свои способности, вести переговоры с работодателями и другими субъектами рынка труда; способность работать в команде и достигать коллективных целей, корректно отстаивать свою позицию.

Поведенческие характеристики отражают особенности личности студента и включают такие характеристики как ответственность, дисциплинированность, самоорганизованность, стрессоустойчивость, нацеленность на результат; способность соответствовать общепринятым и корпоративным нормам; умение принимать решения и приспосабливаться к новым условиям внешней среды.

Мотивационный компонент включает способность осознавать свою роль в обществе; стремление развиваться в профессиональном и личностном плане; желание осваивать дополнительные профессиональные программы и смежные профессии.

Способность к анализу позволит выпускникам ставить жизненные и профессиональные цели, планировать их достижение; развить способность к проектной работе, системности мышления, четкому осознанию последствий принимаемых решений, анализировать рынок труда.

Таким образом, формирование функциональной грамотности студента является одним из основных факторов эффективного перехода от процесса обучения к процессу трудоустройства. Внедрение дополнительных навыков в соответствии с компонентами функциональной грамотности в процесс обучения студентов технических Вузов позволит будущим профессионалам «безболезненно» и успешно пройти процесс трудоустройства, быстрее адаптироваться на рынке труда как профессионалу.

Литература

1. Выпускники высшего образования на российском рынке труда: тренды и вызовы

- [Текст] : докл. к XXIII Ясинской (Апрельской) междунар. науч. конф. по проблемам развития экономики и общества, Москва, 2022 г. / Н. К. Емелина, К. В. Рожкова, С. Ю. Рошин, С. А. Солнцев, П. В. Травкин ; Нац. исслед. ун-т «Высшая школа экономики». — М.: Изд. дом Высшей школы экономики, 2022 - 160 с.
2. Ковцун А. А. Научные подходы к понятию «функциональная грамотность» в педагогической теории и практике [Текст] / А.А. Ковцун, А.Н. Кохичко // Наука и Школа, 2022. - № 6. - С.99-109.
3. Образовательная система «Школа 2100». Педагогика здравого смысла [Текст] / под ред. А. А. Леонтьева. М.: Баласс, 2003.- С. 35.
4. Охотников О. В. Трудоустройство выпускников вуза как проблема системы российского образования [Текст] / О. В. Охотников, Ю.Е. Казакова // Вестник УрФУ. Серия экономика и управление, 2019. - Том 18. - № 3. - С. 431–449.
5. Скрипченко Е.И. Трудоустройство выпускника вуза: проблемы и решения [Текст] / Е. И. Скрипченко, Н. В. Гречушкина // Вопросы студенческой науки и образования. Выпуск №5 (57), май 2021. - С.473-478.
6. Трудоустройство и зарплаты выпускников по направлениям подготовки // Роструд; обработка «Если быть точным», 2024. [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://tochno.st/datasets/graduates_fields
7. Учеба в вузе и перспективы трудоустройства: мониторинг. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://wciom.ru/analytical-reviews>.

УДК 37.014.6

ВЫЯВЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХ КАЧЕСТВО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА, ЕГО РЕЗУЛЬТАТЫ И МЕТОДЫ ИХ ИЗМЕРЕНИЯ

Епифанова Е.В., Зражевская Е.О.

Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

Аннотация. Статья посвящена комплексному анализу показателей качества образовательного процесса, его результатов и методов их объективной оценки. В условиях современного образования, где акцент делается на персонализации обучения и повышении уровня академической успеваемости, актуальность исследования показателей качества становится особенно значимой. В работе рассматриваются различные аспекты, относящиеся к понятию оценки качества образования, представлена система показателей качества образовательного процесса: показатели, характеризующие учебный процесс (уровень подготовленности преподавателей, методическое обеспечение, доступность ресурсов); показатели, связанные с обучением студентов (активное участие, уровень мотивации).

Ключевые слова: показатели качества, квалифицированные специалисты, образование, образовательный процесс

IDENTIFICATION OF INDICATORS CHARACTERIZING THE QUALITY OF THE EDUCATIONAL PROCESS, ITS RESULTS, AND METHODS OF THEIR MEASUREMENT

Epifanova E.V., Zrazhevskaya E.O.

Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University
of Saratov, Engels, Russia

Abstract. The article is devoted to a comprehensive analysis of the indicators of the quality of the educational process, its results, and methods of their objective assessment. In the context of modern education, where the focus is on personalizing learning and improving academic performance, the relevance of studying quality indicators becomes particularly important. This paper explores various aspects related to the concept of education quality assessment and presents a system of indicators for evaluating the quality of the educational process: indicators that characterize the learning process (the level of teachers' training, methodological support, and availability of resources); indicators related to student learning (active participation and level of motivation).

Key words: quality indicators, qualified specialists, education, and the educational process

В современном мире развитие всех сфер деятельности и материальное благосостояние каждого государства в значительной степени зависят от интеллектуального потенциала, человеческих ресурсов и экономики знаний – ключевых факторов инновационного развития. Учитывая стремительное развитие инновационных технологий и научно-технического прогресса, подготовка высококвалифицированных специалистов приобретает первостепенное значение. Это обусловлено растущей потребностью в квалифицированных кадрах в различных отраслях экономики, промышленности и управленческой деятельности. В связи с этим возрастает важность качественного образования, обеспечивающего необходимый уровень квалификации специалистов для удовлетворения требований современного общества. В условиях усиления интеграции и глобализации все более значимым становится внедрение международных стандартов в сфере образования и систем оценки качества образовательных услуг.

Основой для благополучия и высокого уровня жизни, к которому стремится любое государство, служит качественное образование. Данный аспект рассматривается как первостепенный и оказывает определяющее влияние на общественный прогресс, будучи ключевым элементом социальной политики государственного управления. В рамках этой политики образование воспринимается как часть процесса социального воспроизводства, формируя благоприятные условия для всестороннего развития личности и реализации творческих способностей каждого индивидуума [1].

Государство заинтересовано в подготовке квалифицированных специалистов, способных к постоянному обучению и продуктивной работе, а также в создании атмосферы, стимулирующей граждан к получению качественных знаний и гарантирующей им доступность образования. Совершенствование системы образования является приоритетной задачей, поскольку именно

образованные граждане являются фундаментом благосостояния и конкурентоспособности государства.

Качество образования определяется степенью практической применимости полученных знаний для достижения поставленных целей и повышения качества жизни. Оно также зависит от конкретных результатов обучения и условий, которые способствуют успешной адаптации выпускников в обществе. Таким образом, ключевым результатом образовательного процесса является успешная социализация студентов. Достижение этой цели обеспечивается внедрением инновационных технологий обучения в качественно новой среде, соответствующей основным образовательным программам высшего образования [2].

Оценка качества образования охватывает множество аспектов, которые можно разделить на несколько ключевых групп:

- профессионализм и ресурсы преподавателей: включает в себя квалификацию и опыт педагогов, их мотивацию и способность применять современные методы обучения;
- материально-техническая база и инфраструктура: оценивает оснащенность учебных помещений, наличие необходимых ресурсов и общую организацию образовательного пространства;
- содержание и результаты обучения: рассматривает качество учебных программ, уровень подготовки студентов, полученные знания и процент трудоустройства выпускников;
- управление и инновации: охватывает деятельность руководства по внедрению новых подходов и технологий в образовательный процесс.

Политика обеспечения и повышения качества образовательной деятельности строится на основе формирования и развития профессорско-преподавательского состава. Преподаватель играет ключевую роль в образовательном процессе, определяя уровень качества предлагаемых им образовательных программ, применяемых методик обучения и образовательных технологий. Квалификация преподавателя складывается из множества факторов: его компетентности, мотивации и репутации, системы научных взглядов и исследовательской деятельности.

Оценить количественно составляющие понятия «качество преподавателя» не всегда представляется возможным. К примеру, компетентность преподавателя складывается из таких факторов, как: уровень его базового образования, непрерывное самообразование, наличие ученых степеней и званий, а также опыт преподавания и практической работы.

Качество образовательных программ и методик обучения проявляется не только в их соответствии федеральным государственным образовательным стандартам по определенным учебным дисциплинам, но и во внедрении инновационного подхода в образовательный процесс.

Для того чтобы сравнивать и адекватно оценивать текущее состояние качества подготовки специалистов, необходимо систематически измерять и оценивать качество образования, что

также позволит осуществлять эффективное управление учебными заведениями и принимать обоснованные решения [3].

В целом, качество образования – это сложная, многогранная категория и критерии его оценки могут варьироваться. Для всесторонней оценки качества образования необходимо учитывать четыре основных фактора:

1. соответствие стандартам: насколько образовательный процесс соответствует установленным требованиям и нормам;
2. достижение целей: насколько эффективно достигаются поставленные образовательные цели на всех этапах обучения;
3. удовлетворение потребностей: насколько образовательные услуги соответствуют ожиданиям студентов, их родителей и преподавателей;
4. постоянное улучшение: стремление к совершенствованию образовательного процесса и внедрению инноваций [4].

Некоторые исследователи считают, что для объективной оценки качества образования необходимо использовать критерии, основанные на контроле знаний, исходя из того, что главной целью образования является интеллектуальное развитие.

Сегодня экспертная оценка качества образования получила широкое распространение. Для её осуществления учебные заведения имеют право привлекать разнообразных специалистов: руководителей компаний, студентов, выпускников, сотрудников учебных заведений, независимых экспертов и аналитиков, представителей международного научного сообщества и прочих заинтересованных сторон.

Принимая во внимание ключевую роль образовательного процесса в функционировании учебного заведения, целесообразно оценивать качество по трем ключевым направлениям: анализ условий предоставления образовательных услуг, отслеживание динамики реализации образовательного процесса, а также оценка итоговых результатов обучения.

Для успешного внедрения современных технологий управления качеством образования необходимо обеспечить доступность и открытость всей образовательной системы для воздействия со стороны общества, государства и экономики, при сохранении ее внутренней целостности и высоких академических стандартов. Этот процесс требует наличия точных и полных данных о состоянии предоставляемого и получаемого образования, как в количественном, так и в качественном выражении.

Особое значение имеет тесное взаимодействие между созданием и развитием систем менеджмента качества в образовательных учреждениях и совершенствованием методик преподавания. Необходимо анализировать актуальные вопросы управления качеством продукции и услуг для достижения совместного эффекта в этой единой работе.

Литература

1. Кольга, В.В. Системы оценки качества образования: учебно-методическое пособие / Краснояр. гос. пед. ун-т им. В.П. Астафьева. - Красноярск, 2017. - 266 с.
2. Сергеева, С.Ю. Современные подходы и методы оценки качества образования / С.Ю. Сергеева, Е.Д. Обревко. - Текст: непосредственный // Молодой ученый. - 2019. - № 37 (275). - С. 162-165. - URL: <https://moluch.ru/archive/275/62424/>
3. Шелкова, Е.Р. Педагогические условия управления качеством процесса обучения в образовательной организации [Электронный ресурс] / Е. Р. Шелкова // Молодой ученый. - 2021. - № 41 (383). - С. 117-121. - Режим доступа: <https://moluch.ru/archive/383/84530/>
4. Калдыбаев, С.К. Качество образовательного процесса в структуре качества образования / С.К. Калдыбаев, А.Б. Бейшеналиев // Успехи современного естествознания. - 2015. - № 7. - С. 90-97.

УДК 371

КОЛЛЕКТИВНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ И СТАНОВЛЕНИЕ ЛИЧНОСТИ

Епифанова Н.Н.

Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

Аннотация. В статье представлены результаты педагогической работы по проблеме воспитания коллектива и в коллективе. Приведены результаты воспитанности студенческого коллектива с позиций ее критериальной характеристики, к которым отнесены: межличностные отношения членов коллектива, направленность коллектива на единство целей, норм, ценностей и традиций.

Ключевые слова: коллектив, воспитание личности, команда, цель, коллективная деятельность

COLLECTIVE ACTIVITIES AND PERSONALITY DEVELOPMENT

Epifanova N.N.

Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University
of Saratov, Engels, Russia

Abstract. This article presents the results of pedagogical work on the issue of team building. It examines the student team's performance based on its criteria, including interpersonal relationships among team members and the team's focus on unity of goals, norms, values, and traditions.

Keywords: collective, personal development, team, goal, collective activity

Воспитание в коллективе и через коллектив в современных социокультурных условиях остается важным аспектом воспитания, который включает в себя воспитание и развитие свободной, талантливой, физически здоровой, обогащенной знаниями, готовой к созидательной деятельности и нравственному поведению личности.

Профессор, доцент, старший преподаватель, преподаватель – это «Учитель», который своей душой, своими помыслами, своими принципами, средствами, методами, формами

обучения и воспитания творит характер, индивидуальность, личность своего студента, магистранта, аспиранта и, в конечном счете, его будущее. Организуя обучение и воспитательный процесс, обратите внимание на особенности каждого обучающегося, научите не бояться публичных выступлений, ставить цели и задачи, достигать определенных вершин, помогите им сформироваться и стать личностью, а не посредственностью. Основными показателями успеха и высокого мастерства как профессионала является интерес обучающихся к организуемой педагогом деятельности.

Обобщение многолетней плодотворной работы со студентами основной и специальной медицинской группы дает нам право сделать выводы о достаточно высокой эффективности и воспитательной продуктивности совместной коллективной деятельности. Термин «коллектив» произошел от латинского *collectives* – собирательный, так как означает социальную группу, объединенную на основе общественно значимых целей, общих ценностных ориентаций и форм совместной деятельности. По нашему мнению, воспитание осуществляется в коллективе и через коллектив [1].

Мы полностью согласны с утверждением А.С. Макаренко, что воспитание по принципу парного воздействия: педагог – воспитанник - недостаточно, так как оно не подкрепляется разносторонним влиянием коллектива. А. С. Макаренко писал: «Правильно воспитывать коллектив – это значит окружить его сложнейшей цепью перспективных представлений, ежедневно возбуждать в коллективе образы завтрашнего дня, образы радостные, поднимающие человека и заражающие радостью его сегодняшний день» [2].

Следует иметь в виду, что взаимодействие членов коллектива проходит несколько уровней:

- информационный (взаимодействие в процессе обмена информацией);
- деятельностный (разработка и практическая реализации совместных проектов).

Так же особую значительную роль играет эмоциональный уровень (отражение эмоционального состояния членов коллектива, так называемый «психологический климат в коллективе»).

По мнению А. В. Петровского процесс вхождения личности в социум, включает в себя несколько последовательно сменяющих друг друга фаз, играющих определенную роль в становлении и возможности самореализации:

- адаптация личности в коллективе;
- индивидуализация личности в коллективе;
- интеграция личности в коллективе [3].

Наш институт имеет огромный положительный опыт и результаты плодотворного труда, подтверждающие значимость коллективной деятельности в создании мощного

коллектива и становления личности.

На протяжении многих лет профессор Залевский Александр Владимирович и Епифанова Наталия Николаевна доцент кафедры «Экономика и гуманитарные науки» в учебном процессе со студентами специальной медицинской группы опирались на систему олимпийского проекта «СпАрт» («Спорт! Культура! Искусство!»), инновационной игровой деятельности, основанной на интеграции спорта с искусством и другими творческими видами деятельности, основателем которого является московский профессор, доктор философских наук, Владислав Иванович Столяров. Работа в этом направлении получила одобрение основателя Спартианского движения в Саратовской области Анатолия Николаевича Горбатова, с которым мы встречались в Саратовском областном училище (техникуме) олимпийского резерва. В своей работе мы делали акцент на формирование гармонически развитой личности, сочетающей в себе духовное, нравственное и физическое совершенство [4].

В творческий процесс были вовлечены все студенты специальной медицинской группы и освобожденные от практических занятий студенты.

На протяжении всего семестра участники осваивали много «ролей»: писали стихи, подавали идеи, писали сценарии, придумывали и участвовали в постановке сценок и танцев, шили костюмы, были экспертами, членами жюри. Причем, каждое мероприятие было актуально на тот момент и содержало в себе особую социальную значимость: «Игры, которые мы заслужили», «Культурное преображение», «Родительский дом – начало начал...», «История семьи. История страны. История Победы», «Я! ТЫ! ОН! ОНА! МЫ – ЕДИНАЯ СТРАНА!», «АЛЬМА-МАТЕР – 60» «АЛЬМА-МАТЕР – 60, а “СПЕЦНАЗУ” – 38», «Команда молодости нашей...», и многие другие [5].

Программа проекта «СпАрт» и сами Спартианские игры являются уникальными. Нам они позволяли на основе социокультурного синтеза дополнять образование общекультурными компонентами, в результате чего физкультурная деятельность синтезировалась с художественно-эстетической. Творческая деятельность, работа в команде помогала нашим «спецназовцам» развить соответствующие знания, умения, навыки, формируя универсальные компетенции.

Коллектив – это среда обитания, личного самоопределения, самоутверждения, творческого самовыражения и самореализации. На данном этапе работы нашей кафедры результатом совместной коллективной деятельности является организация и проведение анимационно-насыщенных физкультурно - оздоровительных мероприятий спортивной направленности, посвященных знаменательным датам. Огромный воспитательный потенциал этих мероприятий заключается в возможности комплексного воздействия на

личность посредством достижения поставленных целей и решения задач, формирования у молодого поколения чувства любви и гордости за свою страну, культуру и традиции, осознания гражданского долга, готовности к защите Отечества.

Литература

1. Епифанова, Н.Н. Физическое воспитание и спортивная игровая деятельность студентов в вузе / Н.Н. Епифанова : учебное пособие для студентов всех специальностей. - Саратов : Сарат. гос. техн. ун-т, 2008. - 242 с.
2. Аминов, Т.М. Законы развития воспитательного коллектива и концепция завтрашней радости в педагогической системе А.С. Макаренки / Т. М. Аминов, Ю. В. Андреева // Педагогический журнал Башкортостана, 2012. - № 6 (43). - С. 161-166.
3. Педагогика: педагогические теории, системы, технологии: Учеб. для студ. высш. и сред. пед. учеб. заведений / С. А. Смирнов, И.Б. Котова, Е.Н. Шиянов и др.; Под ред. С.А. Смирнова. - 4-е изд., испр. - М.: Издательский центр «Академия», 2000. - 512 с.
4. Залевский, А.В. Идеи Олимпизма как часть инновационной стратегии феномена физической культуры / А.В. Залевский, Н.Н.Епифанова // Образование в современном мире. Сборник научных статей. Под редакцией профессора Ю.Г. Голуба. - Саратов, 2022.- С. -103-111.
5. Епифанова, Н.Н. Проект "СпАрт" и идеи олимпизма в работе со студентами специальной медицинской группы / Епифанова Н.Н. // Модернизация воспитательной работы в образовательной организации : сборник материалов V-й региональной научно-практической конференции кураторов (воспитателей) образовательных организаций высшего и среднего профессионального образования. - Саратов : Сарат. гос. техн. ун - т, 2017. - С. 28-29.

УДК 331.5

СОХРАНЕНИЕ ТРУДОВЫХ КАДРОВ В РЕГИОНЕ

Ермакова М.Л., Дикун Н.А., Забудькова И.В.

Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

Аннотация. В статье рассматриваются основные направления стратегии сохранения трудовых кадров в Саратовской области.

Ключевые слова: трудовые кадры, рынок труда, стратегия, регион

RETENTION OF WORKFORCE IN THE REGION

Ermakova M.L., Dikun N.A., Zabudkova I.V.

Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University
of Saratov, Engels, Russia

Abstract. This article examines the main areas of the strategy for retaining workforce in the Saratov Region.

Keywords: labor force, labor market, strategy, region

В системе экономических отношений рынок труда занимает ключевое место, так как именно здесь сталкиваются интересы трудоспособных людей и работодателей, которые представляют государственные, муниципальные, общественные и частные организации. На сегодняшний день проблемы развития рынка труда особенно остро стоят в регионах, так как их решение является одной из главных задач для реального экономического роста.

Рынок труда Саратовской области отражает как тенденции рынка труда страны в целом, так и особенности, обусловленные региональной спецификой человеческого капитала и структурой экономики. В настоящее время Саратовская область является дотационным регионом, обладающим при этом природно-ресурсным, трудовым и экономическим потенциалом, который используется не в полной мере, поэтому актуальным является вопрос сохранения высококвалифицированных трудовых кадров в регионе [1].

Стратегия сохранения трудовых кадров в Саратовской области должна основываться на комплексном подходе, предполагающем сочетание экономических, социальных и институциональных мер. Рассмотрим основные элементы такой стратегии.

1. Развитие регионального рынка труда.

Региональный рынок труда характеризуется целым рядом характеристик, важнейшими из которых являются занятость и безработица. И если на сегодняшний день в Саратовской области уровень безработицы составил 1,7 % со средним временем поиска работы два месяца, что позволило занять 24-е место в рейтинге регионов, то по уровню заработных плат Саратовская область находится на последнем месте в Приволжском федеральном округе и на 60-м месте по РФ. Средняя заработная плата для всего округа по итогам шести месяцев текущего года составила 74 246 руб., в Саратовской области – 66 961 руб. [2]. Для привлечения и удержания трудовых кадров требуется более высокий уровень оплаты их труда, обеспечение карьерного роста, предоставление возможностей для обучения и профессионального развития.

2. Совершенствование системы образования.

В рамках этого направления целесообразно расширять программы высшего и среднего профессионального образования, адаптируя их к потребностям региона. В Саратовской области соотношение различных профессий и специальностей в региональной системе профессионального образования и количества выпускников различных уровней не соответствует структуре спроса в промышленности.

3. Социальная инфраструктура.

Социальная инфраструктура влияет не только на качество и уровень жизни населения региона, но и на физическое и психологическое благополучие, так как доступ к качественной медицинской помощи и здравоохранению способствует поддержанию здоровья населения

[3]. Возможность улучшения жилищных условий, строительство доступного жилья и кредитование молодых специалистов являются ключевыми факторами удержания талантливых кадров в регионе.

4. Инновационная среда.

Создание инновационной среды требует создания технопарков и инкубаторов, привлекающих молодых специалистов. Саратовская область имеет достаточный потенциал, заняв в рейтинге инновационного развития России 21-е место в 2025 году. На сегодняшний день в Саратовской области разработан ряд программ по содействию развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, таких как «Старт», «Развитие», «КООПЕРАЦИЯ», «Умник». Поэтому имея высокий научно-технический потенциал в регионе, высококвалифицированные научные и инженерные кадры стоит задача создать все необходимые условия не только для их сохранения, но и развития.

5. Миграционная политика.

Миграционная политика должна предусматривать местные преференции при подборе и трудоустройстве кадров. Привлекать мигрантов только с высокой квалификацией с целью усиления кадрового потенциала региона.

6. Предпринимательство и частный сектор.

В целях поддержки и развития малого и среднего бизнеса необходимо уменьшение бюрократических барьеров, предоставление налоговых льгот и инвестиционных кредитов. Для поддержки новых предприятий и стартапов требуется развитие региональных бизнес-инкубаторов и акселераторов.

7. Имидж региона.

Для привлечения специалистов нужна актуализация имиджа региона как привлекательного для работы и жизни места, демонстрация успехов региона на крупнейших отраслевых площадках и конференциях.

8. Культура и искусство.

Развитие культурной инфраструктуры и привлечение творческой интеллигенции, проведение музыкальных фестивалей, театральных постановок и выставок, сохранение памятников архитектуры и истории, создание исторических музеев и парков будет способствовать формированию имиджа региона как культурного центра Поволжья.

Такая стратегия должна стать основой для построения экономически сильного и интеллектуально развитого региона, привлекательного для высококвалифицированных специалистов.

План по привлечению, обучению и удержанию квалифицированных кадров в регионе должен учитывать текущие вызовы и перспективы развития региона, а также сочетать

экономические, социальные и правовые меры. Это обеспечит региону привлекательность для квалифицированных специалистов, повысит уровень образованности и компетенции кадров, а также улучшит социальный климат, способствующий сохранению ценных сотрудников.

Литература

1. Ермакова М.Л. Анализ современного состояния рынка труда и занятости населения саратовской области / М.Л. Ермакова, Н.А. Дикун // Вестник пермского университета. Серия: экономика, 2023. – № 1. – С. 73-92.
2. Рынок труда, занятость и заработная плата // Территориальный орган Федеральной службы государственной статистики по Саратовской области. URL: <https://srtv.gks.ru/trud> (дата обращения: 08.10.2025).
3. Алишева П.К. Социальная инфраструктура в формировании трудовых ресурсов / П.К. Алишева, С.У. Астанова // Бюллетень науки и практики, 2024. – № 3. – С. 472-476.

УДК 338.2

РАЗВИТИЕ СКЛАДСКОЙ ЛОГИСТИКИ КАК ИНФРАСТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР РОСТА НАЦИОНАЛЬНОЙ ЭКОНОМИКИ

Забудькова И.В., Ермакова М.Л. , Дикун Н.А.

Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

Аннотация. В статье рассмотрены актуальные вопросы, связанные с необходимостью развития складской логистики, являющейся ключевым инфраструктурным фактором роста экономики России, влияющим на конкурентоспособность, инвестиционную привлекательность и устойчивость цепочек поставок.

Ключевые слова: логистика, складская логистика, оптимизация, инфраструктура

DEVELOPMENT OF WAREHOUSE LOGISTICS AS AN INFRASTRUCTURAL FACTOR OF NATIONAL ECONOMIC GROWTH

Zabudkova I. V., Ermakova M.L., Dikun N.A.

Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Engels, Russia

Abstract. This article examines current issues related to the need to develop warehouse logistics, a key infrastructure factor in Russian economic growth, influencing the competitiveness, investment attractiveness, and sustainability of supply chains.

Keywords: logistics, warehouse logistics, optimization, infrastructure

Масштабные изменения в сфере логистики, вызванные различными факторами: глобализацией, сдвигом потребительских предпочтений, цифровизацией экономики, заставляют российские компании определять новую ассортиментную политику, уделять пристальное внимание к поиску поставщиков, разрабатывать новые технологии управления

складским комплексом, адаптировать логистический складской процесс к реальным условиям.

Владельцы компаний вынуждены:

- каждые несколько месяцев пересматривать финансовые планы;
- постоянно контролировать изменения, происходящие на рынке;
- оперативно реагировать на возникающие проблемы.

В 2025 году объем рынка e-commerce в России, по данным Data Insight, может превысить 11 трлн рублей. Это создает огромный спрос на складские площади и современные логистические решения. Компании будут стремиться к большей гибкости, развивая модели Fulfillment by Merchant (FBM) и мультиканальные склады. Немалое количество крупных компаний в текущем году при реализации запланированных изменений сталкиваются с серьезными сложностями. Раздутые штаты предприятий, бюрократические процессы тормозят скорость принятия решений, не дают оперативно реализовывать систему оптимизации логистики. Нередко очень сложно разобраться, где компания теряет деньги, какие процессы, работники не дают складу стабильно функционировать и приносить прибыль.

Аналитики ожидают дальнейшее удорожание рабочей силы в логистике. Также отмечается замена иностранных систем в области складской автоматизации.

Длительное время на рынке абсолютными лидерами являлись системы управления западных фирм. Из-за санкций спрос на них ощутимо снизился. По данным McKinsey, масштаб внедрения автоматизированных решений на складе в России пока значительно уступает мировым показателям. Однако ситуация меняется. Мелкие разработчики создают и внедряют WMS, очень гибко подходя к ценообразованию и постепенному наращиванию функционала своей продукции. Крупные вендоры при этом заняты реализацией существенно увеличившегося количества проектов автоматизации для логистической сферы. Это обусловлено необходимостью сократить затраты, повысить точность обработки заказов в условиях роста объемов. Например, внедрение роботизированных решений позволяет сократить трудозатраты до 30 % и уменьшить количество ошибок при сборке заказов на 40 %.

Сложившаяся ситуация позволяет бизнесу регулировать финансовые затраты и вложения в системы автоматизации. Предприниматели «разбивают» имеющийся процесс на несколько модулей и решают, какой из них есть смысл внедрять незамедлительно, а какой отложить на более поздний срок. Подобная пошаговая автоматизация ощутимо снижает расходы бизнеса и увеличивает вероятность успешности внедрения эффективной системы.

На любом предприятии складская логистика выполняет функцию связующего элемента

между потребителем продукции и производителем. Ее главные задачи следующие:

- обустройство складских комплексов и их развитие;
- сбор нескольких мелких партий грузов в крупные с целью доставки товаров разным заказчикам одновременно;
- обеспечение бесперебойных поставок, ответственного хранения на складе и обработки грузов;
- поддержание на заданном уровне требуемого количества запасов, контроль их состояния;
- оптимизация логистических процессов и использования имеющихся ресурсов;
- управление процессами заполнения площади склада;
- планирование функционирования техники на складе, выполнения персоналом должностных обязанностей.

Складская логистика организуется в несколько этапов:

- выбор помещения для склада, системы складского хранения товаров;
- подбор требуемой техники и оборудования;
- проектирование процессов работы с грузами;
- выбор WMS, ее внедрение, интеграция с другими системами и используемым оборудованием;
- прием работников, их подготовка и обучение.

Решить указанные задачи помогают основные принципы логистики на складе. К ним относят – эффективное применение ресурсов, рациональность управления, системность и синхронизация всех процессов.

Для проведения оптимизации логистики следует проанализировать информацию о функционировании склада за предыдущие периоды, измерить эффективность его работы по общим показателям – оперативность и точность приемки грузов, их обработки, отгрузки и дополнительным (уникальным). Последние различаются в зависимости от специфики конкретного складского комплекса.

Оптимизация логистики на складе проводится по нескольким направлениям. Выделим основные из них.

1. Увеличение эффективности применения имеющихся площадей. По данным Knight Frank, в 2023 году общий объем сделок на рынке складской недвижимости в России достиг 2,5 млн кв.м. Однако аналитики подтверждают, что на рынке складской недвижимости сохраняется дисбаланс в пользу спроса. В 2025 году аналитики прогнозируют рост дефицита качественных складских объектов класса «А» на фоне увеличения объемов внутреннего производства и экспорта. Особенно это актуально для регионов, где доля

современных складов пока остается невысокой.

2. Организация работы сотрудников. Требуется обучать персонал, реализовывать меры системного контроля, упрощать процессы выполнения рабочих обязанностей. По прогнозам, в 2025 году спрос на специалистов по управлению современными системами вырастет на 25 %, что в свою очередь потребует адаптации образовательных программ и подготовки кадров в соответствии с изменяющимися условиями складской логистической деятельности.

3. Модернизация WMS. Оптимизация предполагает доработку, адаптацию системы под определенные задачи, расширение ее возможностей посредством установки дополнительных модулей. Хороший эффект дает внедрение современных решений с целью повышения уровня автоматизации, интеграция WMS с периферическими устройствами и робототехника.

4. Улучшение складских процессов. В условиях санкционного давления и изменения логистических цепочек многие компании начали уделять больше внимания технологиям хранения. Повышается спрос на температурные склады и помещения с особым режимом, что связано с ростом фармацевтического и агропромышленного секторов.

5. Замена устаревшего складского оборудования. Логистика выходит на новый уровень, если используются самоуправляемые транспортные средства, конвейеры и другая новейшая техника.

6. Расширение услуг. Чем больше сервисов логистики предлагает склад, тем больше зарабатывают его собственники.

Рост числа складских объектов опережает развитие инфраструктуры, которая остается «узким местом». Эффективное решение проблемы оптимизации складской инфраструктуры невозможно без вовлечения государства, предусматривающего прямое субсидирование и целевые инвестиции в логистическую инфраструктуру.

Оптимизацию логистики на складе рекомендуется проводить с привлечением профессионалов. Во время кардинальных изменений рынка бизнес не может позволить себе экспериментировать. Поэтому осуществлять оптимизацию складской логистики должны эксперты, располагающие специальными методиками и инструментами. Они смогут разработать эффективные планы и максимально быстро внедрить их в работу, чтобы оперативно получить гарантированный результат.

МИГРАЦИОННАЯ ПОЛИТИКА РФ: ИЗМЕНЕНИЯ В ЗАКОНОДАТЕЛЬСТВЕ КАК ТРЕБОВАНИЕ ВРЕМЕНИ

Зражевская Е.О., Семенова Т.В.

Энгельсский технологический институт (филиал) федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

Аннотация. Совершенствование миграционного законодательства РФ с целью обеспечения национальной безопасности страны в условиях внешних и внутренних вызовов, сохранения политической и социальной стабильности является одним из приоритетных направлений законотворческой деятельности государства. Проведен анализ Федеральных законов и Постановлений Правительства РФ в русле решения проблем регулирования рынка труда, совершенствования методов борьбы с нелегальной миграцией и адаптации мигрантов к современным реалиям российского общества.

Ключевые слова: миграция, национальная безопасность, законодательная база, гражданство, правовое регулирование, законодательная инициатива, адаптация, интеграция, возвратная миграция

MIGRATION POLICY OF THE RUSSIAN FEDERATION: CHANGES IN LEGISLATION AS A REQUIREMENT OF THE TIME

Zrazhevskaya E.O., Semenova T.V.

Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University
of Saratov, Engels, Russia

Abstract. Improving the migration legislation of the Russian Federation in order to ensure the country's national security in the face of external and internal challenges, and to maintain political and social stability, is one of the priority areas of legislative activity in the country. The analysis of Federal Laws and Government Decisions focuses on addressing the issues of regulating the labor market, improving methods for combating illegal migration, and adapting migrants to the modern realities of Russian society.

Keywords: migration, national security, legislative framework, citizenship, legal regulation, legislative initiative, adaptation, integration, and return migration

Россия столкнулась с массовой миграцией в 90-е годы XX века, после распада СССР и начало этому процессу было положено многочисленными вооруженными конфликтами на просторах бывшей советской державы. Массовая миграция поставила государство перед необходимостью законодательного регулирования миграционных процессов. В отличие от большинства стран мирового сообщества, миграционные процессы на просторах бывшего СССР были вызваны не экономическими факторами, а факторами политическими, военными и этническими, что обусловило особенности законодательного регулирования миграционных процессов. Сложность законодательного регулирования была вызвана не только кризисными

явлениями в экономике, идеологии и крушении системы ценностей на постсоветском пространстве, но и временными рамками: процесс миграции населения проходил в крайне сжатые сроки, что не позволило постепенно адаптироваться к этому новому явлению и вызвало мощную волну ксенофобии и мигрантофобии.

Для борьбы с этими негативными общественными явлениями государство разработало ряд интеграционных программ, которые позволили бы мигрантам и принимающему населению наиболее безболезненно пройти этап адаптации к такому явлению, как миграция. В начале нового тысячелетия решения проблемы миграции стали рассматриваться через призму политики мультикультурализма, в основе которой предполагалось, что мигранты станут постоянными гражданами страны, а миграционная политика должна строиться на уважении культурного многообразия, что способствовало бы быстрой адаптации мигрантов к новой для них среде. Политика мультикультурализма содействовала консолидации общества на основе взаимоуважения представителей различных этнических, религиозных и культурных групп населения.

Однако интеграционные процессы и политика мультикультурализма не всегда приводили к ожидаемым результатам. Общество оказалось психологически не готово к процессам массовой миграции. Конфликты между коренным населением и мигрантскими сообществами, нерегулируемая и нелегальная миграция, рост преступности в мигрантской среде стали неотъемлемой частью постсоветского пространства, угрожая

национальной безопасности страны.

Одним из первых законов, принятых для решения проблемы регулирования миграционных потоков, решения проблемы нелегальной миграции, а также для обеспечения национальной безопасности страны стал принятый в августе 1996 года Федеральный закон № 114-ФЗ «О порядке выезда из Российской Федерации и въезда в Российскую Федерацию», согласно которому въезд РФ запрещался иностранному гражданину или лицу без гражданства в том случае, если он мог представлять угрозу безопасности государства, общественному порядку, либо представлял угрозу для здоровья населения.

С момента принятия данного Федерального закона и множества других законодательных актов, регулирующих миграционную политику государства, прошло около трех десятилетий, но проблемы, связанные с миграционными процессами до конца, не были решены. В 2024-2025 годах проблема регулирования миграционного законодательства и внесения изменений в законодательную базу РФ по вопросам миграции стала насущной необходимостью и была вызвана целым комплексом причин.

Важнейшими причинами совершенствования законов о миграции стало обеспечение

национальной безопасности государства в условиях проведения специальной военной операции, санкционного давления, внешнеполитических вызовов и попыток недружественных стран вмешательства во внутренние дела государства с целью расшатывания политической и социальной стабильности российского общества, а также рост нелегальной миграции, рост преступности в среде мигрантов, особенно в сфере тяжких и особо тяжких преступлений, подрывная деятельность мигрантов, регулируемая иностранными спецслужбами, и ряд причин, связанных с созданием замкнутых этнических анклавов. [6].

«Вместе с тем в современных политико-экономических условиях, которые ставят под угрозу национальную безопасность России, как никогда необходимо следить за тем, чтобы избранный вектор совершенствования миграционной политики, носящий больше превентивный и гуманистический характер, учитывал новые вызовы и угрозы и, как следствие, своевременно корректировался и был более сбалансированным, а в необходимых случаях – избирательным. Соответственно этому должно совершенствоваться правовое регулирование, от качества которого зависит эффективность миграционной политики» [5].

В рамках обеспечения национальной безопасности страны в 2024 году были внесены изменения в Указ Президента «О концепции государственной миграционной политики РФ на 2018-2025 год». В распоряжении Правительства РФ «О плане мероприятий по реализации в 2024-2025 году Концепции государственной миграционной политики РФ» основными концептами стали упорядочивание и ужесточение ряда мер в области миграционной политики для обеспечения контроля и социальной стабильности. В распоряжении Правительства рассматриваются вопросы создания цифрового поля иностранного гражданина на основе биометрических персональных данных; создание единого реестра иностранных работников на базе единой платформы МВД, ФНС и Роструда для повышения эффективности миграционного и налогового контроля. [8].

Кроме того, распоряжение рассматривает реализацию комплекса мер по замораживанию активов иностранных граждан, причастных к террористической деятельности, и введение оперативного мониторинга миграционной ситуации в стране и ее влияния на социально-экономическое развитие страны и национальную безопасность.

Данный документ стал основой для совершенствования законодательной базы в области миграционных процессов, самой масштабной за последние десятилетия [4].

Еще в 2023 году был обновлен Федеральный закон «О гражданстве Российской Федерации», программы воссоединения семей для иностранных граждан, общие и частные документы, направленные на учет, регистрацию и контроль миграционных потоков. В 2024 году были внесены поправки в закон «О гражданстве РФ», вводящие обязательную

постановку на воинский учет иностранных граждан, получивших российское гражданство [7]. Невыполнение данного требования закона влечет за собой лишение гражданства. Актуальность данного изменения в законодательстве подчеркивает тот факт, что с начала действия Федерального закона «О гражданстве РФ» территориальными органами МВД было принято 2875 решений о прекращении гражданства в отношении иностранных граждан, а число оснований для прекращения приобретенного гражданства по обновленному законодательству РФ превышает восемьдесят. Среди них, особым порядком стоит «публичный призыв к осуществлению террористической деятельности, оправдание терроризма или его пропаганда».

В 2002 году был принят Федеральный закон «О правовом положении иностранных граждан в Российской Федерации». В 2025 году он был дополнен положением о создании реестра контролируемых лиц, в который вносятся персональные данные иностранного гражданина, нарушившего миграционные правила пребывания в стране, такие как просроченный миграционный учет, незаконное пребывание на территории страны, нарушение режима пребывания; проживание по поддельным документами и другие нарушения миграционного законодательства [7].

Важнейшей частью изменения в законе является положение о том, что ответственность за нарушение его несет не только иностранный гражданин, но и работодатель, трудоустроивший иностранного гражданина либо без патента, либо без проверки им нахождения иностранного гражданина в реестре контролируемых лиц. За нелегальное пребывание и трудоустройство иностранного гражданина для предпринимателя вводятся штрафные санкции и возможна приостановка его деятельности. Данный закон позволит более успешно вести борьбу с нелегальной и неконтролируемой миграцией, осуществлять мониторинг неблагонадежных иностранных граждан, предотвращая их незаконную деятельность на территории страны, а также противодействовать экономическим преступлениям.

Для противодействия нелегальной миграции и в целях обеспечения национальной безопасности государства с 1 сентября 2025 года произошли изменения в Федеральном законе №114 «О порядке выезда из Российской Федерации и въезда в Российскую Федерацию» [7]. Особенностями изменений в законе является положение, что теперь решение о запрете на въезд в страну принимается на пограничном пункте и погранслужба не обязана объяснять основания для запрета на въезд. Данные изменения в законе позволят минимизировать риски, связанные с пребыванием в стране криминальных элементов, совершивших преступления на территории своей страны и скрывающихся от уголовного преследования.

Обязательную биометрию утвердило Правительство РФ для иностранных граждан в августе 2025 года Постановлением Правительства № 118 [7]. Теперь для легального пребывания на территории нашей страны нужна не только миграционная карта, но и информация о биометрии, что позволит осуществлять цифровой контроль за иностранными гражданами на основе формирования единой базы с личными, биометрическими данными. Закон распространяется на граждан иностранных государств, кроме граждан, въезжающих в страну из Республики Беларусь. При отказе от биометрии иностранный гражданин лишается права использовать мобильную связь.

Уже в июне 2025 года начал внедряться цифровой профиль мигранта, в который входят место его пребывания, цели визита, экзамены по русскому языку, разрешение на работу, медицинская справка и статус мобильной связи. Профиль интегрирован с Приложением «Госуслуги».

Федеральный закон от 01.07. 2021 года №274 ввел для иностранных граждан, находящихся на территории нашей страны, обязательные медицинские осмотры и дактилоскопию [7]. Данный закон имеет важнейшее значение для сохранения здоровья не только иностранных граждан, пребывающих в нашу страну, но и коренного населения. Мигранты, въезжающие в Россию, зачастую не проходят медицинское освидетельствование у себя на родине, не имеют прививок от опасных инфекционных заболеваний, что может способствовать распространению тяжелых инфекций, вплоть до эпидемий. С 2026 года Минздрав предложил дополнить Федеральный закон проверкой въезжающих граждан на наличие гепатита В и С. Дактилоскопия иностранных граждан будет способствовать раннему выявлению преступных элементов, занесенных в международную базу, и предупреждению преступной деятельности на территории нашей страны.

С 2024 года изменились квоты для трудовых мигрантов в различных областях деятельности. Правительством РФ были рассмотрены вопросы распределения рабочей силы по приоритетным профессиям с учетом политической, экономической, социальной и демографической ситуации в стране с целью создания оптимального баланса трудовых ресурсов и установления квот для иностранных граждан. В целом по России на 2026 год установлена квота в 3802 разрешения.

Изменение ситуации в стране в 2024-2025 году вызвало дискуссию о правовом регулировании рынка труда на основе запрета на привлечение к трудовой деятельности в различных отраслях экономики иностранной рабочей силы. [1]. Региональные власти получили возможность ограничивать или запрещать труд мигрантов в части отраслей экономики регионов. Подобные постановления в 2024-2025 году приняты в ряде регионов РФ.

Следующее положение закона «О правовом положении иностранных граждан в РФ» было изменено с января 2025 года с целью снижения уровня незаконной трудовой миграции: был сокращен срок пребывания в РФ мигрантов, прибывших в Россию из безвизовых стран Белоруссии, Казахстана, Азербайджана, Узбекистана и других государств, с которыми у России действует безвизовый режим. Нарушение данного закона повлечет за собой депортацию из страны с возможным запретом на въезд.

Изменения в закон были внесены также в положение о выдаче патентов. С 2025 года увеличилась стоимость ежемесячного платежа НДФЛ. Сумма уплаты утверждается регионами. Для получения патента гражданам из безвизовых стран необходимо будет пройти расширенную медицинскую комиссию, сдать комплексный экзамен на знание русского языка, основ российского законодательства и истории России.

В январе 2015 года вступил в силу Федеральный закон №74-ФЗ, который предусматривал обязательную процедуру подтверждения иностранными гражданами владения русским языком при получении РВП, вида на жительство, разрешения на работу. Ряд проверок Роспотребнадзора приема экзаменов у мигрантов, выявил огромное количество нарушений при их организации, а также коррупционный след в деятельности многих организаций, которые должны были способствовать именно адаптации и интеграции иностранных граждан в российское сообщество через изучение русского языка, законов и традиций нашего общества. Нарушения были выявлены не только среди коммерческих организаций, но и среди таких крупных государственных институтов, как Государственный институт русского языка имени А.С. Пушкина.

В июле 2025 года было принято постановление Правительства РФ №1136 «Об утверждении Положения о проведении экзамена по русскому языку для целей приобретения гражданства РФ и экзамена по истории России и основам законодательства Российской Федерации» [7], ужесточивший требования к проведению и приему экзаменов у иностранных граждан. По мнению Председателя Государственной Думы В. Володина «те, кто приезжает в Россию, должны соблюдать законы, знать язык, с уважением относиться к нашей культуре и вере. И, конечно, каждый, кто хочет стать гражданином нашей страны, должен взять на себя обязанность защищать Российскую Федерацию. А те же, кто хочет получить льготы, социальные выплаты, другие возможности, которые открывает гражданство Российской Федерации, заняв исключительно потребительскую позицию, еще и нарушая законы, должны понять: нам такие новые граждане не нужны» [2].

С 2024 года из процесса приема экзаменов у иностранных граждан были выведены все коммерческие организации. С декабря 2024 года прием экзаменов у иностранных граждан будет проводиться только 92 аккредитованными центрами. К экзаменам был добавлен блок с

вопросами по миграционному законодательству РФ.

С 2024 ужесточение законодательства коснулось детей мигрантов. Данная мера стала вынужденной по причине того, что основная масса детей иностранных граждан, зачисляясь в детские сады и школы, не имеет даже начальных базовых знаний русского языка, что затрудняет получение ими образования и адаптацию среди сверстников. Не имея возможности обучаться наравне с российскими детьми из-за незнания языка, дети мигрантов организуются в замкнутые группировки, не подчиняются уставам учебных заведений и систематически нарушают порядок и дисциплину, провоцируя конфликты на национальной почве в среде детей и подростков. С 1 апреля 2024 года вступил в силу Федеральный закон № 544 «О внесении изменений в статьи 67 и 78 Федерального закона «Об образовании РФ» [7]. С момента вступления этого закона в силу «Иностранные граждане будут зачисляться в детский сад и школу при условии предъявления документа, подтверждающего законность их нахождения на территории Российской Федерации» [7] и при успешном прохождении тестирования по русскому языку.

Во исполнение требований ФЗ №544 в марте 2025 года был издан приказ Рособрнадзора №510 «Об определении минимального количества баллов, подтверждающих успешное прохождение иностранными гражданами и лицами без гражданства тестирования на знание русского языка, достаточное для освоения образовательных программ начального общего, основного и среднего образования».

На сегодняшний день Государственной Думой РФ рассматриваются законодательные инициативы о запрете въезда на территорию РФ семей трудовых мигрантов [2]. Эта законодательная инициатива освещается в русле перехода страны в долгосрочной перспективе на модель возвратной миграции, которую предложил министр экономического развития М. Решетников. По формуле возвратной миграции иностранный гражданин, въехавший в РФ для осуществления трудовой деятельности, после ее окончания должен вернуться на родину, выполнив задачу восполнения дефицита кадров в российской экономике. По мнению М. Решетникова, модель возвратной миграции сократит миграционные потоки в страну на 15-20%.

Кроме того, в Государственной Думе обсуждается ряд законопроектов о пожизненном запрете на въезд в РФ иностранных граждан, осужденных за особо тяжкие преступления (в том числе и за пределами нашей страны), а также лиц, совершивших умышленные преступления, даже в том случае, если судимость у них погашена [2]. Опираясь на статистику принятия решений о прекращении гражданства РФ, которая показывает нам, что только за четыре месяца 2024 года гражданства были лишены 669 иностранных граждан, из которых 650 – на основании приговора суда [3], депутаты пришли к выводу, что данные

меры будет способствовать защите от проникновения в страну криминальных элементов, распространению идей терроризма и экстремизма.

Совершенствование миграционного законодательства в РФ в первую очередь направлено на обеспечение национальной безопасности страны и является необходимым условием политической, социальной и экономической стабильности в обществе, а также способствует решению проблем регулирования рынка труда, совершенствованию методов борьбы с нелегальной миграцией в условиях новых вызовов и угроз, стоящих перед российским обществом.

Литература

1. Андрейцо, С.Ю. Государственное управление в контексте реализации миграционной политики в России //Актуальные проблемы экономики и управления. - 2024. - №1.- С.22-25
2. Законотворческая деятельность Государственной Думы РФ в области миграционной политики. <http://duma.gov.ru/>
3. Климова, Д.В. Правовой механизм осуществления государственного контроля за временным пребыванием и проживанием иностранных граждан в Российской Федерации. Ученые записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. //Юридические науки. – 2024. – Т.10 (76) №3.
4. Корсаков К.В. Социальные аспекты и правовые инструменты регулирования внешней трудовой миграции в России в современных условиях. //Российский юридический журнал. Электронное приложение. – 2024. - №3.
5. « Концепция государственной миграционной политики РФ на 2018- 2025 год». <https://www.consultant.ru/>
6. «Стратегии национальной безопасности Российской Федерации» <http://www.kremlin.ru/acts/bank/>.
7. Федеральные законы РФ и Постановления Правительства РФ с области миграционной политики. <http://publication.pravo.gov.ru/>
8. Федеральный портал проектов нормативных правовых актов: сайт. URL: <https://regulation.gov.ru>

УДК. 316.034

СОЦИАЛЬНЫЕ РИСКИ И ВЫЗОВЫ МИГРАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В РОССИИ НА СОВРЕМЕННОМ ЭТАПЕ

Зражевская Е.О.

, Семенова Т.В.

Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

Аннотация. Определяющие факторы современных миграционных процессов в России. Ключевые проблемы и риски миграционной политики в Российской Федерации. Нелегальная миграция, рост преступности в мигрантской среде и распространение идей терроризма и экстремизма, как угроза национальной безопасности страны. Этнические анклавы, как

дестабилизирующий фактор в российском обществе. Деятельность иностранных спецслужб по вовлечению мигрантов в преступную деятельность. Комплексный подход к решению проблем миграции через совершенствование законодательства, регулирование рынка труда, социальную и культурную адаптацию мигрантов.

Ключевые слова: миграционные процессы, национальная безопасность, нелегальная миграция, преступность, терроризм, экстремизм, этнические анклавы, адаптация, интеграция

SOCIAL RISKS AND CHALLENGES OF MIGRATION PROCESSES IN RUSSIA AT THE CURRENT STAGE

Zrazhevskaya E.O., Semenova T.V.

Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University
of Saratov, Engels, Russia

Abstract. The defining factors of modern migration processes in Russia. The key problems and risks of migration policy in the Russian Federation. Illegal migration, the growth of crime among migrants, and the spread of terrorism and extremism as a threat to the country's national security. Ethnic enclaves as a destabilizing factor in Russian society. The activities of foreign intelligence agencies to involve migrants in criminal activities. A comprehensive approach to solving migration issues through improving legislation, regulating the labor market, and promoting social and cultural adaptation among migrants.

Keywords: migration processes, national security, illegal migration, crime, terrorism, extremism, ethnic enclaves, adaptation, and integration

Миграция населения является неотъемлемой частью общественного развития и на каждом новом этапе развития общества миграционные процессы претерпевают качественные изменения. Э. Гидденс, говоря о современных миграционных тенденциях, рассматривал миграцию с точки зрения современной глобализации и определил, что миграционные процессы есть результат вступления отдельных сообществ и национальных экономик в глобальные отношения.

Миграционные процессы в современной России определяются следующими факторами: в первую очередь - демографическим провалом 1990-2000 годов, которые сегодня отражаются на рынке труда. Эмиграция и частичная мобилизация 2022-2023 годов, связанная с началом специальной военной операции усугубила процесс нехватки рабочей силы. Следующим фактором является рост оборонного комплекса страны и отток кадров из гражданских отраслей экономики. Низкая производительность труда по сравнению с другими развитыми экономиками мира, так же способствует росту миграционных потоков в Россию. Важнейшим фактором миграционных процессов, происходящих сегодня, является падение престижа рабочих профессий, вызывающих нехватку кадров в промышленности, транспорте, строительстве и ЖКХ. В 2025 году уровень безработицы в России достиг исторического минимума – 2,2 – 2,3 %, но этот показатель не является фактором решения проблемы трудовых ресурсов в стране, он лишь скрывает дисбаланс в различных отраслях

экономики.

Привлечение мигрантов в качестве рабочей силы позволяет заполнить вакансии в секторах экономики с непривлекательным, низко квалифицированным и низко оплачиваемым трудом, но с другой стороны, подобная политика способствует росту социальных рисков, связанных не только с возможным ростом безработицы и усилением социальной дифференциации населения, но и с маргинализацией и криминализацией мигрантской среды, нанесением ущерба экономике страны вывозом и переводом капиталов за рубеж и другими рисками.

Рассмотрим ключевые социальные риски и вызовы, связанные с миграционными процессами в современном российском обществе.

Ключевыми проблемами современной миграционной политики является: проблема нелегальной и неконтролируемой миграции и борьба с ней; рост числа преступлений, совершенных мигрантами на территории РФ и создание этнических преступных группировок и замкнутых этнических анклавов, живущих не по российским законам, а по нормам и традициям, установленным у них на родине; привлечение иностранными спецслужбами мигрантов к разведывательной и подрывной деятельности на территории России.

Статистические данные, представленные главой МВД России Владимиром Колокольцевым на октябрь 2025 года показывают нам следующие цифры: на территории Российской Федерации находится свыше 6,5 миллионов мигрантов, из них более 740 тысяч пребывают в стране нелегально и с начала 2024 года их число выросло на 40% . Директор Федеральной службы судебных приставов Дмитрий Аристов заявил, что в 2024 году из России было выдворено 88 тысяч нелегальных мигрантов, эта цифра в два раза больше статистики 2023 года. Иностранные граждане и лица без гражданства, которые оказываются в Российской Федерации незаконно, вынуждены «перебиваться» временными заработками, «постоянно изыскивать возможности пополнения своих денежных средств, скрываться от правоохранительных органов, что приводит к организации криминальных объединений различной преступной направленности – от воровских до террористических преступных групп, организаций и сообществ. В свою очередь, установленный в России миграционный правовой режим может влиять как на выше названные аспекты интеграции, так и на формирование в эмигрантской среде нездоровых и негативных проявлений, к числу которых относятся правонарушения и преступления в миграционной сфере» [3].

Лишь половина мигрантов, прибывших в Россию, заявило целью пребывания трудоустройство. В 2025 году в России произошло снижение в два раза по сравнению с 2014 годом числа трудовых мигрантов и их доля в экономическом секторе не превышала в 2022

году 3,7%, однако этот показатель способствовал восполнению дефицита рабочих кадров, особенно в нише тяжелого и малоквалифицированного труда и общей нехватке трудовых ресурсов. На Петербургском международном экономическом форуме 2024 начальник главного управления по вопросам миграции МВД Валентин Казаков показал статистику миграционных потоков в РФ. Число мигрантов, пребывающих из стран СНГ, представлено на диаграмме (рис. 1): Узбекистан - 2,8 млн. чел.; Таджикистан - 1,75 млн. чел.; Казахстан - 1,18 млн. чел.; Киргизия - 0,87 млн. чел.; Беларусь - 0,69 млн. чел.; Армения - 0,64 млн.чел.; Азербайджан - 0,49 млн. чел.

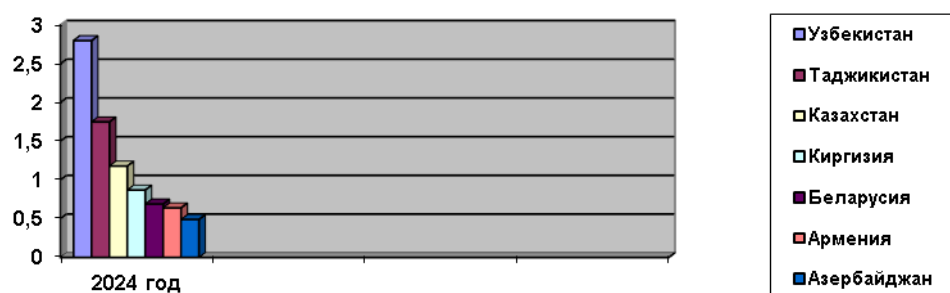


Рисунок 1 – Число мигрантов, прибывших в страну из стран СНГ

Число мигрантов, прибывших в страну из стран Дальнего зарубежья, значительно меньше: Китай - 24 тыс. чел.; Индия - 16 тыс. чел.; Северная Корея и Сирия - 2,6тыс. чел.

Одним из социальных рисков, связанных с миграционными процессами, является рост преступности в среде мигрантов. Свою необустроенность и неудовлетворенность иностранные граждане и лица без гражданства, психологически упрощая, соотносят с враждебностью государственного устройства страны пребывания и её гражданами. В случае продолжительности конфликтов «несовместимости» с условиями проживания в стране - реципиенте позитивное поведение мигрантов может обратиться в маргинальное поведение (в «опасное состояние»), а в целом в так называемое «фоновое явление преступности» [3].

Динамика преступлений, совершенных мигрантами в России за период 2018-2022 годов, представлена на диаграмме (рис 2).

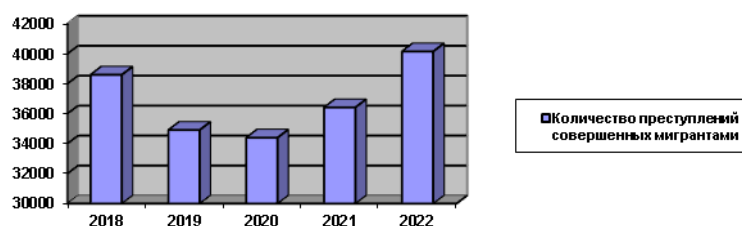


Рисунок 2 – Количество преступлений, совершенных мигрантами в России за период 2018-2022 годов

По данным МВД РФ в 2025 году на 15% выросло количество преступлений, совершенных мигрантами по сравнению с тем же периодом 2024 года. Вместе со статистикой роста преступности в мигрантской среде, растет доля тяжких и особо тяжких преступлений, совершенных мигрантами, которая увеличилась на 57%. [5].

Основную долю преступлений – 65% - составляет незаконный оборот наркотиков мигрантами, пребывающими из республик Средней Азии. Увеличивается количество половых преступлений, совершенных мигрантами, и преступлений против несовершеннолетних граждан, которые увеличились на 38%. [4].

По словам председателя Следственного комитета РФ А. Бастрыкина антисоциальное поведение приезжих, включая женщин и детей, имеет «серьезный деструктивный потенциал» и накаляет общественное недовольство мигрантами, которые не просто нарушают законы, но пытаются устанавливать собственные правила поведения, которые сопровождаются агрессией и вседозволенностью [6].

Особое место в ряду преступной деятельности мигрантов занимает терроризм. По данным Следственного комитета России, количество террористических преступлений, совершенных мигрантами, выросло в 2,7 раза. Террористическая атака в «Крокус Сити Холле» в марте 2024 года унесла жизни 145 человек, среди которых шесть детей, еще 551 человек получил ранения, девять детей остались сиротами. Это беспрецедентный террористический акт был совершен мигрантами-таджиками по указанию украинских спецслужб и показал необходимость усиления контроля над мигрантами и ужесточение законодательной базы страны в области миграции. [1].

В череде проблем, связанных с миграцией, особое место занимает проблема создания мигрантами замкнутых этнических анклавов, которые категорически отказываются жить по законам Российской Федерации. Более того, мигранты пытаются распространить созданную ими систему на местных жителей, а не желающих подчиняться, подвергают преследованию и насилию. Особую опасность подобные действия вызывают в тех поселениях, где количество мигрантов составляет половину от местного населения, а порой превышает количество коренных жителей. Этнические анклавы порождают рост организованной преступности, занимающейся ввозом и распространением наркотических средств, «крышеванием» рынков, отмыванием денежных средств и их выводом за границу. [2].

Все эти процессы наносят экономический ущерб государству и порождают социальную нестабильность, противостояние с местным населением приводит к социальной напряженности и открытым конфликтам. Кроме того, этнические анклавы затрудняют интеграцию мигрантов в российское общество и пропагандируют идею социального паразитирования, в основе которой лежит постулат о том, что приехавшие в Россию

мигранты вовсе необязательно должны трудиться, а главная цель их пребывания в стране – пользоваться социальными благами в виде получения детьми, рожденными мигрантами, российского гражданства и последующих за этим мер социальной поддержки: бесплатного образования, бесплатной медицинской помощи, получения социальных пособий и других гарантированных мер социальной поддержки населения. Именно для этого большинство мигрантов стремятся не только приехать в Россию, но и перевести в страну свои семьи, обеспечив им социальные гарантии, при этом, не внося свой вклад в развитие экономики страны.

После начала в 2022 году специальной военной операции мигрантская среда стала благодатным материалом для вербовки их спецслужбами недружественных стран, особенно Великобритании, Турции и Украины, для получения разведывательных данных, совершения на территории нашей страны террористических актов и провокаций, а также для оказания влияния на социально-политические процессы, порождающие социальную напряженность в обществе. Используя религиозные и культурные разногласия между мигрантами и коренным населением, спецслужбы иностранных государств и экстремистские организации вовлекают мигрантов, особенно нелегально прибывающих в стране, в преступную деятельность. Использование спецслужбами мигрантов, как антиобщественной силы в многонациональном государстве является прямой угрозой национальной безопасности страны не только с точки зрения утечки информации. Провокации и теракты, совершенные мигрантами, могут повлечь за собой межнациональные и межрелигиозные конфликты, расшатывающие устои государства и провоцирующие социальную нестабильность и всплеск насилия.

Социальные риски и вызовы, стоящие сегодня перед российским обществом в сфере миграционной политики, требуют разрешения в первую очередь на законодательном уровне. Но решение данной проблемы невозможно свести лишь к ужесточению законодательства.

«Стратегия национальной безопасности Российской Федерации» в области миграционной политики рассматривает противодействие незаконной миграции, усиление контроля за миграционными потоками и

«предупреждение и нейтрализацию социальных, межконфессиональных и межнациональных конфликтов, сепаратистских проявлений, предупреждение распространения религиозного радикализма, деструктивных религиозных течений, формирования этнических и религиозных анклавов, социальной и этнокультурной изолированности отдельных групп граждан», как основу национальной безопасности страны, но при этом утверждает необходимость создания условий для социальной и культурной адаптации и интеграции мигрантов [6].

Для достижения этих целей необходим комплексный подход к проблеме миграции.

Он включает в себя весь спектр социальных, политических, экономических и других действий. Государство и общество должно способствовать адаптации и интеграции мигрантов через повышение регулируемого трудоустройства и контроль над деятельностью работодателей, часто нарушающих законы. Работодатели, стремясь экономить на заработной плате, налогах и социальных выплатах, принимают на работу нелегальных мигрантов и мигрантов с истекшими визами, что влечет за собой экономические потери государства и способствует криминализации части мигрантов, фактически попавших в рабскую зависимость и не имеющих никаких прав и способов защиты, находящихся часто на грани выживания. Между тем обеспечение социальных гарантий мигрантов будет способствовать их скорейшей интеграции в российское общество, обеспечит им чувство защищенности и безопасности со стороны государства.

Важнейшим элементом решения проблемы миграций должна стать борьба с коррупцией в органах государственной власти и правоохранительной системе. Способствовать решению проблем адаптации и интеграции мигрантов возможно через совершенствование системы повышения осведомленности мигрантов о российском законодательстве и повышение общего уровня грамотности.

Комплекс рассмотренных нами мер будет способствовать скорейшей адаптации и интеграции мигрантов в российское сообщество и наряду с законодательным регулированием позволит избежать социальных конфликтов и экономических рисков, обеспечит национальную безопасность государства в сфере миграции.

Литература

1. Краткая характеристика состояния преступности в Российской Федерации. // МВД России: сайт. URL: <https://мвд.рф>
2. Новичков В.Н. Некоторые криминологические особенности преступности в миграционной сфере. //Известия Юго-западного государственного университета. Серия: История и право. -2023;13(6).
3. Одинцова С.В. Комплексные преобразования в сфере противодействия незаконной миграции с применением инновационных решений. // Вестник Пермского университета. - 2011. Выпуск 4(14)
4. Официальный канал Судебного департамента при Верховном Суде Российской Федерации Официальный сайт: <http://cdep.ru/>
5. Рост преступности среди мигрантов. <https://www.interfax.ru/>
6. «Стратегии национальной безопасности Российской Федерации» - <http://www.kremlin.ru/acts/bank/>

ЗАЩИТА ИНФОРМАЦИИ НА ЦИФРОВЫХ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПЛАТФОРМАХ

Никитич Т.О., Жилина Е.В.

Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

Аннотация. В статье рассматриваются актуальные проблемы защиты информации на цифровых образовательных платформах в условиях активного развития дистанционного обучения.

Ключевые слова: информационная безопасность, цифровые образовательные платформы, защита персональных данных, кибербезопасность, образовательные информационные системы, аутентификация, шифрование данных

INFORMATION PROTECTION ON DIGITAL EDUCATIONAL PLATFORMS

Nikitich T.O., Zilina E.V.

²Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University
of Saratov, Engels, Russia

Abstract. The article examines the current problems of information security on digital educational platforms in the context of the active development of distance learning.

Keywords: information security, digital educational platforms, personal data protection, cybersecurity, educational information systems, authentication, data encryption

Современное образование активно интегрируется в цифровую среду. Электронные журналы, дистанционные курсы, онлайн-платформы для тестирования и взаимодействия между участниками образовательного процесса становятся неотъемлемой частью обучения, предоставляя широкие возможности для личностного развития.

Однако активное использование цифровых технологий влечет за собой серьезные риски, связанные с защитой информации и предотвращением злоупотреблений персональными данными обучающихся и сотрудников. В связи с этим проблема защиты информации на образовательных платформах является одной из ключевых в обеспечении устойчивого развития цифрового образования.

Образовательные платформы имеют специфику, которая повышает вероятность реализации угроз:

- большое количество пользователей (школьники, студенты, преподаватели, родители) с разным уровнем цифровой грамотности;

- массовое подключение к системе с домашних устройств, где часто отсутствует антивирус или шифрование;

– высокая нагрузка в пиковые периоды (например, во время экзаменов), что делает платформу уязвимой для сбоев и атак;

– необходимость интеграции с другими системами (электронными библиотеками, сервисами видеоконференций), что расширяет поверхность атак.

Цифровые образовательные платформы аккумулируют большие объёмы конфиденциальной информации.

В первую очередь это личные данные обучающихся – фамилия, имя, дата рождения, контактная информация (телефон, e-mail). На цифровых обучающих платформах хранится информация о результатах обучения, оценки и достижения обучающихся, данные о подключениях и действиях пользователя.

По классификации ФСТЭК России угрозы информационной безопасности можно условно разделить на внешние и внутренние, а также на случайные и преднамеренные.

Внешние угрозы исходят от злоумышленников или третьих лиц, не связанных напрямую с образовательным процессом. Например, хакерские атаки, направленные на взлом паролей и эксплуатацию уязвимостей в веб-приложениях (таких как SQL-инъекции, XSS-атаки, эксплуатация ошибок API). Также распространены фишинговые атаки и методы социальной инженерии, когда рассылаются поддельные уведомления, имитирующие официальные сообщения платформы, с целью получения доступа к учетным данным. DDoS-атаки, перегружающие серверы системы множеством запросов, что делает платформу недоступной для пользователей во время занятий или экзаменов, и применение вредоносного ПО – вирусов, троянов или программ-вымогателей через зараженные файлы, которые студенты или преподаватели загружают на платформу.

Источником внутренних угроз могут быть сотрудники образовательной организации или разработчики платформы. Это злоупотребление правами доступа, когда администратор или преподаватель получает доступ к конфиденциальным данным, не относящимся к их профессиональной деятельности, несанкционированное копирование данных – выгрузка баз с персональными данными студентов, ошибки персонала – случайное удаление данных, нарушение правил хранения резервных копий, слабый пароль администратора, конфликты интересов – использование данных студентов в личных целях (например, передача контактных данных третьим лицам).

Не все нарушения являются следствием злого умысла. Иногда информационная безопасность страдает из-за случайных факторов. К ним относятся аппаратные сбои (поломки жестких дисков или серверов, что может привести к потере данных), программные ошибки (баги в коде платформы, вызывающие уязвимости) и перебои в электроснабжении (потеря доступа к платформе без резервных источников питания).

К преднамеренным угрозам относят сознательные действия, такие как кража данных обучающихся (номера телефонов, электронные адреса, логины и пароли) для продажи, мошенничество, связанное с подменой учебных материалов или результатов тестирования, и саботаж – удаление или искажение информации с целью нанесения ущерба образовательной организации.

Методы защиты информации на цифровых образовательных платформах представляют собой многоуровневую систему. Обеспечение безопасности данных в образовательных информационных системах требует комплексного подхода, который включает технические, организационные и правовые меры.

Ни один из методов не является самодостаточным: только их совокупное применение позволяет обеспечить должный уровень информационной безопасности.

Организационные меры направлены на формирование внутренней культуры информационной безопасности в образовательных учреждениях и у разработчиков платформ. Это локальные нормативные акты – положение о защите персональных данных, политика информационной безопасности, регламенты доступа к платформе; разграничение полномочий – реализация принципа минимальных прав доступа и разделение функций администрирования, хранения и контроля; обучение пользователей – повышение цифровой грамотности студентов и сотрудников, проведение инструктажей по защите от фишинга и социальной инженерии; аудит и контроль – регулярные проверки информационных систем на соответствие требованиям законодательства и внутренним стандартам.

Такие меры соответствуют положениям Федерального закона от 27.07.2006 № 152-ФЗ «О персональных данных» [1] и Федерального закона от 27.07.2006 № 149-ФЗ «Об информации, информационных технологиях и о защите информации» [2].

Технические меры являются основным инструментом защиты от внешних и внутренних угроз. К ним относятся криптографическая защита данных (TLS/SSL для передачи, AES-256 для хранения, хэширование паролей с использованием bcrypt или Argon2); аутентификация и авторизация – внедрение многофакторной аутентификации (2FA), использование Single Sign-On (SSO), контроль времени сессий; средства сетевой безопасности – межсетевые экраны, VPN, системы обнаружения вторжений (IDS/IPS), защита от DDoS-атак; резервное копирование и восстановление: географически распределённые дата-центры, планы аварийного восстановления (Disaster Recovery Plan); мониторинг и аудит – использование систем SIEM для анализа логов, выявление аномалий в поведении пользователей; антивирусная защита – проверка загружаемых файлов, ограничение разрешённых форматов, регулярное обновление сигнатур.

Требования к таким мерам закреплены в Постановлении Правительства РФ от

01.11.2012 № 1119 «Об утверждении требований к защите персональных данных при их обработке в информационных системах персональных данных» [3] и Приказе ФСТЭК России от 18.02.2013 № 21 «Об утверждении состава и содержания организационных и технических мер по обеспечению безопасности персональных данных при их обработке в информационных системах персональных данных» [4].

Правовые меры обеспечивают нормативную базу защиты данных. В первую очередь это соблюдение федеральных законов: ФЗ № 152-ФЗ, ФЗ № 149-ФЗ, ФЗ № 273-ФЗ «Об образовании в Российской Федерации» [5]. Это выполнение требований подзаконных актов, таких как Постановление Правительства РФ № 1119, приказы ФСТЭК и ФСБ о защите персональных данных и применении криптографических средств, а также использовании сертифицированных средств защиты информации, прошедших аттестацию ФСТЭК и ФСБ.

Развитие цифровых технологий открывает новые направления в защите данных:

- блокчейн-технологии – для фиксации результатов экзаменов и подтверждения подлинности дипломов;
- биометрическая аутентификация – идентификация обучающихся при прохождении онлайн-экзаменов;
- системы искусственного интеллекта – автоматическое выявление подозрительной активности и прогнозирование атак.

Таким образом, организационные меры формируют культуру безопасности и предотвращают ошибки пользователей; технические средства обеспечивают защиту от внешних и внутренних угроз; правовые механизмы закрепляют обязательность применения защиты и ответственность за нарушения. Использование инновационных технологий позволяет повысить надёжность образовательных сервисов и обеспечить доверие к ним со стороны обучающихся и педагогов.

Важным фактором обеспечения защиты информации является обучение слушателей, сотрудников правилам информационной безопасности, повышение осведомленности о возможных угрозах и методах защиты от них. Успешная защита информации на цифровых образовательных платформах требует постоянного внимания и совершенствования системы безопасности, а также тесного взаимодействия между всеми участниками образовательного процесса.

Реализация этих мер позволит снизить риск утечек персональных данных, повысить доверие к онлайн-образованию и обеспечить устойчивое развитие цифровых образовательных сервисов в России.

Цифровая трансформация образования – это уже не будущее, а настоящее. Онлайн-

курсы, виртуальные классы, системы управления обучением, интерактивные задания и автоматическая проверка работ прочно вошли в образовательную среду. Однако стремительный переход к цифровизации породил и серьезные вызовы, главный из которых – обеспечение комплексной защиты информации. Безопасность данных на образовательных платформах перестала быть технической задачей для IT-специалистов и стала ключевым вопросом доверия, юридической ответственности и этики.

Литература

1. Федеральный закон от 27.07.2006 № 152-ФЗ «О персональных данных» // Собрание законодательства РФ. – 2006. – № 31 (ч. I). – Ст. 3451.
2. Федеральный закон от 27.07.2006 № 149-ФЗ «Об информации, информационных технологиях и о защите информации» // Собрание законодательства РФ. – 2006. – № 31 (ч. I). – Ст. 3448.
3. Постановление Правительства РФ от 01.11.2012 № 1119 «Об утверждении требований к защите персональных данных при их обработке в информационных системах персональных данных» // Собрание законодательства РФ. – 2012. – № 45. – Ст. 6257.
4. Приказ ФСТЭК России от 18.02.2013 № 21 «Об утверждении состава и содержания организационных и технических мер по обеспечению безопасности персональных данных при их обработке в информационных системах персональных данных». – М.: ФСТЭК России, 2013.
5. Федеральный закон от 29.12.2012 № 273-ФЗ «Об образовании в Российской Федерации» // Собрание законодательства РФ. – 2012. – № 53 (ч. I). – Ст. 7598.

УДК 539.3

ИЗГИБ КРУГЛОЙ МЕМБРАНЫ ПРИ ОГРАНИЧЕНИЯХ НА ПРОГИБЫ. МЕТОД ЛОКАЛЬНЫХ ВАРИАЦИЙ

Оськин М.А., Серебряков А.В.

Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

Аннотация. Представлен метод определения прогибов круглой мембраны при наличии зоны контакта с ограничивающей поверхностью.

Ключевые слова: изгиб мембраны, контактная задача, метод локальных вариаций

BENDING OF A CIRCULAR MEMBRANE WITH RESTRICTIONS ON DEFLECTION. LOCAL VARIATION METHOD

Oskin M.A., Serebryakov A.V.

Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University
of Saratov, Engels, Russia

Аннотация. A method for determining the deflections of a round membrane in the presence of a contact zone with a limiting surface is presented.

Ключевые слова: membrane bending, contact problem, local variation method

В конструкции контрольно-измерительных приборов, например, датчиков давления, используются упругие элементы в форме круглых пластин. В ходе эксплуатации эти пластины подвергаются действию внешних механических нагрузок и деформируются, претерпевая изгиб. В ряде случаев прогибы пластины ограничиваются некоторой поверхностью. При этом область контакта пластины и поверхности заранее неизвестна. Решению контактных задач посвящено множество исследований. Одним из возможных направлений для решения контактных задач является применение метода локальных вариаций [1]. Как станет понятно из последующего изложения, метод локальных вариаций обладает рядом преимуществ. Сюда нужно отнести: простоту алгоритмов, реализующих метод; малый объем памяти, необходимый для хранения данных в ходе последовательных приближений; отсутствие затруднений для учета односторонних связей в форме неравенств. Относительно медленная сходимость метода практически не проявляется на практике с учетом быстродействия современных вычислительных комплексов. Все это делает метод локальных вариаций одним из эффективных методов решения контактных задач.

Рассмотрим далее круглую пластину, которая закреплена по контуру и нагружена равномерно распределенной нагрузкой. Ниже пластины расположено жесткое плоское основание, с которым пластина при изгибе может соприкасаться. При этом возникает пятно контакта в форме круга неизвестного заранее радиуса. Будем считать, что в пластине возникают только цепные усилия, действующие в срединной плоскости. Такие пластины принято называть абсолютно гибкими или мембранами [2]. Максимальные прогибы могут превышать толщину мембраны. Это требует при построении модели учитывать геометрическую нелинейность в выражениях деформаций через перемещения.

Для определения прогибов мембраны используем вариационную постановку задачи. Как указано в монографии [3], действительные перемещения доставляют минимум функционалу потенциальной энергии. Учтём осевую симметрию в задаче изгиба круглой мембраны. Тогда после перехода к безразмерным переменным функционал потенциальной энергии можно представить в виде

$$J[w] = \int_0^1 \left(\frac{\gamma^2}{2} \cdot \left(\frac{dw}{dr} \right)^2 - q \cdot w \right) \cdot r dr \quad (1)$$

В формуле (1) обозначены: r – полярный радиус; $w = w(r)$ – прогиб пластины; q – интенсивность поперечной нагрузки; $\gamma = h_0 / R$ – безразмерный малый параметр, равный

отношению толщины пластины к её радиусу.

Минимум функционала (1) следует отыскивать на возможных распределениях $w(r)$, которые удовлетворяют граничным условиям

$$w = 0 \quad \text{при} \quad r = 1, \quad (2)$$

$$\frac{dw}{dr} = 0 \quad \text{при} \quad r = 0. \quad (3)$$

Заметим, что условие (2) является для функционала (1) естественным, то есть необходимо следует из условия $\delta J[w] = 0$. Наличие ограничивающей плоскости учитывается условием вида

$$w(r) \leq H, \quad 0 \leq r \leq 1. \quad (4)$$

В формуле (4) через H обозначено расстояние до основания.

Разобьём далее область интегрирования на n конечных элементов с линейной аппроксимацией прогиба в пределах отдельного элемента [4]. Используем равномерное разбиение с заданным шагом $\Delta = 1/n$. Узловые значения радиальной координаты определим выражением

$$r_i = 1 - i \cdot \Delta, \quad i = 0, \dots, n.$$

Рассмотрим интеграл из (1) только на конечных элементах, которые примыкают к узлу номер i . Получим выражение

$$\begin{aligned} J_i[u] = & A_i \cdot \frac{\gamma^2}{2} \cdot \left(\frac{w_{i-1} - u}{\Delta} \right)^2 - A_i \cdot q \cdot \left(u - \frac{w_{i-1} - u}{\Delta} r_i \right) - B_i \cdot q \cdot \frac{w_{i-1} - u}{\Delta} + \\ & + A_{i+1} \cdot \frac{\gamma^2}{2} \cdot \left(\frac{u - w_{i+1}}{\Delta} \right)^2 - A_{i+1} \cdot q \cdot \left(u - \frac{u - w_{i+1}}{\Delta} r_i \right) - B_{i+1} \cdot q \cdot \frac{u - w_{i+1}}{\Delta}. \end{aligned} \quad (5)$$

В формуле (5) через $A_i, B_i, A_{i+1}, B_{i+1}$ обозначены известные постоянные коэффициенты.

Для реализации метода локальных вариаций задаём достаточно малый шаг вариации h ; затем рассматриваем в (5) величины $J_i[w_i - h], J_i[w_i], J_i[w_i + h]$ и выбираем наименьшую из них. Этот выбор определяет новое узловое значение w_i . Просматриваются узлы при $i=1, \dots, n$. Значение $w_0 = w(1) = 0$ не варьируется в силу условия (2). Величина $w_n = w(0)$ изменяется, что соответствует пониманию условия (3) как естественного. Если узловое значение прогиба в ходе варьирования превышает характерное расстояние H , то далее фиксируем $w_i = H$. Процесс локальных вариаций организуется в форме итерационного цикла. Критерием окончания этого цикла может быть сохранение на очередной итерации

всех узловых значений прогиба без изменения, либо достаточно малое относительное изменение функционала энергии.

Представленная статья подготовлена на основе результатов НИР, проводимой с участием студентов ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.

Литература

1. Черноусько, Ф.Л. Вариационные методы механики и управления / Ф.Л. Черноусько, Н.В. Баничук. – М.: Наука, 1973. - 232 с.
2. Теребушко, О.И. Основы теории упругости и пластичности. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1984. - 320 с.
3. Васидзу, К. Вариационные методы в теории упругости и пластичности. – М.: Мир, 1987. - 542 с.
4. Галлагер, Р. Метод конечных элементов. Основы. – М.: Мир, 1984. - 428 с.

УДК 377.1

РОЛЬ ХИМИЧЕСКИХ ЗНАНИЙ В ПРОФИЛИРОВАНИИ ВЫПУСКНИКА

Петров В.И., Щербина Н.А., Вилянский А.М.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
г. Москва, Россия

Аннотация. В данной работе представлен опыт по закреплению элементов химического мышления и остаточных знаний, полезных для применения в смежных областях. Выделены ключевые темы курса Химии, применение которых является наиболее общим при профилировании будущих инженеров-физиков для работы в энергетике. Отмечено возрастающее внимание к композиционным полимерным материалам для атомной промышленности.

Ключевые слова: химические знания, выпускник, инженерный профиль

THE ROLE OF CHEMICAL KNOWLEDGE IN THE PROFILING OF A GRADUATE

Petrov V. I., Scherbina N. A., Vilyanskiy A. M.

¹National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute),
Moscow, Russia

Abstract. This paper presents an experience in consolidating the elements of chemical thinking and residual knowledge useful for application in related fields. The key topics of the Chemistry course are highlighted, the application of which is the most common in profiling future physics engineers for work in the energy sector. The increasing attention to composite polymer materials for the nuclear industry is noted.

Keywords: chemical knowledge, graduate, engineering profile

В передовых отраслях экономики постоянно решаются вопросы на стыке наук. Поэтому от дисциплины «Химия» в техническом вузе требуется сформировать у студентов основы химического мышления. Современные достижения этой науки и технологий могут

содействовать прогрессу в смежных областях.

Специалист инженерного профиля нередко работает с различными материалами в контакте с технологическими процессами. При этом он использует химические знания, получаемые в общеобразовательном цикле на младших курсах. Для закрепления остаточных химических знаний необходима привязка курса химии к наиболее общим для физиков областям применения.

В работе представлен опыт кафедры общей химии НИЯУ МИФИ по закреплению элементов химического мышления и остаточных знаний, полезных для применения в смежных областях, например, на стыке физики и химии. Цель данной работы – подбор ключевых химических тем, применение которых является наиболее общим для будущих инженеров, работающих, в частности, в энергетике.

Объектом исследования являются типичные учебные программы общей предпрофессиональной подготовки, остаточные знания студентов старших курсов и отзывы выпускников вуза. Рассмотрены задачи, связанные с созданием и обслуживанием крупных физико-энергетических установок. Краткое описание достижений при решении этих задач вполне заслуживает упоминания в курсе «Химия» как элемент профилизации.

В вузах инженерно-физического и физико-технического профиля от курса химии как правило требуется вклад в развитие способностей применять в дальнейшей профессиональной деятельности естественнонаучные знания. В перечне важнейших химическая термодинамика и химический анализ, химизм природы современных материалов, технологий и влияния окружающей среды.

Ранее в работе [1] при анализе остаточных знаний мы рассмотрели следующие области применения: «Новые разработки», «Эксплуатация материалов и устройств», «Построение полезных аналогий», «Техника эксперимента». Наиболее высоким оказалось закрепление остаточных знаний по эксплуатации материалов и устройств, а также по технике эксперимента – очевидно, благодаря солидному и постоянно модернизируемому лабораторному практикуму. Наряду с методикой и средствами проведения физических измерений, которые осваиваются по специальности, химический эксперимент и анализ его результатов являются хорошим средством подготовки студентов.

Там же, где не удавалось достаточно серьезно привязаться к специализации, интерес к темам ослабевал. Таким образом, студенты затруднялись в случаях, когда не видели практической связи с профилем. По результатам было рекомендовано активнее взаимодействовать с выпускающими кафедрами при отборе учебного материала. Поскольку в нашем случае химические дисциплины на старших курсах практически отсутствуют, обеспечение фундаментальными знаниями обеспечивается дисциплиной «Химия» на первом

курсе. Именно здесь важно подчеркнуть полезность важнейших химических представлений, которые пригодятся в предпрофилирующих и специальных дисциплинах или встретятся в НИРС и дипломных работах на стыке наук.

Рассматривая совместные достижения физики и химии в области классификации веществ и материалов, мы обратили внимание студентов на создание всё новых и новых веществ и материалов, многие из которых могут встретиться выпускнику в будущем. Характерный пример: возросшая в последние годы наукоёмкость композиционного материаловедения. Это требует широкое физико-химическое обобщение проблем, осмысление теоретических подходов и включение в подготовку к специализации в дальнейшем.

В рассматриваемом курсе химии, согласно профилю, приводятся примеры композиционных материалов для ядерных реакторов, ракетно-космической техники, авиа- и судостроения. Возрастает внимание к композиционным полимерным материалам для атомной промышленности, которые благодаря уникальным свойствам, позволяют создавать более надёжные и безопасные конструкции в условиях экстремальных температур и радиационных полей. Композиты используются в критически важных компонентах атомных реакторов, а также для создания защитных оболочек и контейнеров для хранения радиоактивных отходов.

В курсе химии наблюдается взаимодополнение химических и физических измерительных систем. Так, физическая измерительная система – это, как и химическая, совокупность веществ, способных под воздействием естественных и техногенных внешних факторов (параметров, полей и проч.) к превращениям (при условии предотвращения или снижения значимости нежелательных процессов). Ключевые понятия при этом: вещество; возможные превращения; условия, среда. В связи с этим будущему специалисту нужны знания о возможной валентности и химических связях, закономерностях химических процессов. По-видимому, необходимо рассматривать углублённо реакционную способность веществ, основы прогнозирования и контроля значимых химических факторов, роль среды и учёт примесей. Это особенно важно в случае измерений в специфических условиях.

В курсе рассматриваются примеры современного химического обеспечения реального физического оборудования. Многие прецизионные физические измерения проводятся с учётом возможного химического взаимодействия и с максимальным устранением его влияния в рабочем интервале термодинамических параметров, агрегатных состояний, реакционной способности, сорбции, электрохимических факторов и других условий. Тем не менее влияние химических факторов может быть заметным как в обычных условиях (например, при большой продолжительности измерений и повышенной температуре), так и в

экстремальных: в космосе, ядерных реакторах, энерго-напряжённых устройствах, сверхтонких плёнках и порошках, растворах после облучения, в аварийных ситуациях.

Уже с первого курса выпускники постепенно развивают навыки практического анализа. Характерный пример: после длительного изучения учеными механизма сложных химических реакций, встречающихся в разработке ракетно-космических и энергетических программ, упрощенные элементы механизма вошли для изучения в лабораторный практикум. Аналогичный пример с разработкой «термояда»: выяснилось, что кроме управления плазмой требуется постоянный химический мониторинг состояния передней стенки и других частей реактора – и это послужило основанием для внедрения элементного экспресс-анализа в химический практикум.

Введение в учебный процесс дисциплины «Водоподготовка на АЭС» при специализации позволяет расширить знания по водно-химическим режимам (ВХР), качественно подготовить выпускную квалификационную работу, сформировать отраслевые компетенции у выпускника. При работе на реакторных установках проводится контроль топлива, контроль состояния конструкционных элементов, теплоносителей и охлаждающей среды. Целью изучения является подготовка воды для заполнения контуров и норм качества подпиточной воды; ведение водно-химического режима контуров АЭС при различных режимах состояния энергоблока; правила эксплуатации установок очистки вод контуров; организация контроля качества воды контуров АЭС. Рассматриваются вопросы: особенности конкретной ядерной энергетической установки (ЯЭУ) и состава воды в конкретной местности, характерные примеси в водном бассейне строящегося сооружения, а на лабораторных работах формируются практические навыки по количественному анализу и современным методам безреагентной и реагентной очистки.

Существуют критерии химической чистоты, влияющей на надежность и погрешность эксперимента. Известны основы прогнозирования и контроля, особенности свойств, вносимые малыми примесями, необычной валентностью, водородными и донорно-акцепторными связями; нано-эффекты и т. п. Характерный пример повышенного внимания к поведению примесей – нынешний прогресс в области спектроскопии как метода элементного и молекулярного анализа. Это прецизионный инструмент для слежения за ходом и результатом наукоёмкого технологического процесса, постоянно расширяющий свои возможности за счёт введения всё новых физических аналитических сигналов и рабочих химических веществ.

Таким образом, достижения современной химии и химической технологии, от основ реакционной способности до создания новых веществ, включая полимерные композиционные материалы, подкрепляются характерными примерами в области

энергетики. Это является важным элементом профилирования будущих специалистов для работы на крупных физико-энергетических установках.

Литература

1. Петров, В. И., Особенности закрепления знаний по химии и технологиям в нехимическом вузе // Петров В.И., Щербина Н. А. / Актуальные проблемы и пути развития энергетики, техники и технологий. Сборник трудов 8-й Международной научно-практической конференции - М., Балаково: БИТИ НИЯУ МИФИ, 2022. - Т. 1. - С. 15-17.

УДК 678

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СПОРТИВНОМ ИНВЕНТАРЕ: ЭКОЛОГИЧНОСТЬ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ

Рыбников В.В.

Энгельсский технологический институт (филиал) Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

Аннотация. Статья рассматривает использование перспективных полимерных композиционных материалов (ПКМ) в спортивном инвентаре, акцентируя внимание на их эффективности и экологичности. Оценены преимущества ПКМ, такие как легкость, прочность и долговечность, которые улучшают функциональные характеристики инвентаря. Особое внимание уделяется экологическим аспектам, включая использование биоразлагаемых и перерабатываемых материалов, а также пути минимизации их воздействия на окружающую среду.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, спортивный инвентарь, биоразлагаемые материалы, материалы для спорта, экологический след

PROMISING POLYMER COMPOSITE MATERIALS IN SPORTS EQUIPMENT: ENVIRONMENTAL FRIENDLINESS AND EFFICIENCY

Rybnikov V.V.

Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University
of Saratov, Engels, Russia

Abstract. The article discusses the use of advanced polymer composite materials (PCMs) in sports equipment, focusing on their effectiveness and environmental friendliness. Appreciate the advantages of PCMs, such as it is lightness, strength and durability, which improve the functionality of your equipment. Special attention is paid to environmental aspects, including the use of biodegradable and recyclable materials, as well as ways to minimize their impact on the environment.

Keywords: polymer composite materials, sports equipment, biodegradable materials, sports materials, environmental footprint

Физическая культура и спорт занимают центральное место в жизни общества, не только укрепляя здоровье, но и формируя досуг. В условиях постоянно растущих требований к

спортивному инвентарю, продиктованных стремлением спортсменов к максимальным достижениям, разработчики и производители активно ищут инновационные решения. В связи с этим, современные материалы вызывают все больший интерес своими техническими характеристиками и потенциальной экологичностью.

Полимерные композиционные материалы, благодаря своим повышенным физико-механическим, термическим и химическим параметрам, обладают весовыми преимуществами. Среди ключевых можно выделить:

- малый вес. Они значительно легче традиционных металлических аналогов, что критически важно для спортивного инвентаря, где каждый грамм влияет на производительность.

- высокая коррозионная стойкость. В отличие от металлов, ПКМ устойчивы к ржавчине и другим видам коррозии, что увеличивает срок службы изделий.

- гибкость в производстве и кастомизации. Эти материалы легко поддаются адаптации и модификации в соответствии со специфическими требованиями конкретных видов спорта и индивидуальных потребностей спортсменов.

- экологичность. Существует возможность создания биоразлагаемых композитов и использования перерабатываемых компонентов, что открывает путь к устойчивому производству.

Спектр применения ПКМ в спортивной индустрии чрезвычайно широк. Их можно встретить в производстве теннисных ракеток и боксерских перчаток, композитных штанг для тяжелой атлетики, современных лыж и сноубордов, а также в защитной экипировке. Более того, ПКМ активно интегрируются в спортивную одежду и обувь, обеспечивая такие качества, как воздухопроницаемость, износостойкость, легкость и эластичность благодаря применению специальных мембран и тканей [1].

Важным достоинством ПКМ, заслуживающим отдельного внимания, является их потенциал в области экологической устойчивости. В отличие от традиционных материалов, таких как металл или стекло, современные ПКМ могут быть спроектированы с использованием биоразлагаемых полимеров (например, полилактида и других видов биопластиков) и наполнителей природного происхождения (например, волокон конопли или льна), что способствует существенному снижению углеродного следа от производства и использования.

Однако, наряду со множеством преимуществ, необходимо учитывать и определенные недостатки:

1. Отходы производства. Процессы синтеза полимеров могут сопровождаться

образованием вредных отходов.

2. Проблема разложения. Большинство широко распространенных видов полимеров характеризуются длительным периодом естественного разложения, что вызывает серьезные вопросы относительно их воздействия на окружающую среду.

В целом, ПКМ способны значительно способствовать сокращению углеродного следа спортивной индустрии за счет нескольких факторов:

1. Повышение энергоэффективности производства. Внедрение экологически чистых производственных технологий позволяет минимизировать выбросы парниковых газов.
2. Облегчение спортивного инвентаря. Снижение веса изделий благодаря ПКМ напрямую ведет к сокращению затрат на транспортировку и оптимизацию всей производственной логистики [2].

Многие передовые компании уже активно внедряют биокomпозиты в свою продукцию. Например, включение целлюлозных волокон и полимеров растительного происхождения в конструкцию ракеток или защитной экипировки не только улучшает их эксплуатационные свойства, но и существенно снижает экологическое воздействие. Другим перспективным направлением является разработка «умных» полимеров, способных динамически изменять свои характеристики в ответ на внешние условия, что открывает возможности для создания спортивной одежды, автоматически адаптирующейся к перепадам температуры и влажности.

Таким образом, перспективные полимерные композиционные материалы открывают качественно новые возможности для развития спортивного инвентаря. Сочетание их малого веса, высокой прочности и уникальной способности к кастомизации делает их оптимальным выбором для удовлетворения самых взыскательных требований современных спортсменов. Параллельно с этим, акцент на экологические аспекты применения ПКМ прокладывает дорогу к более устойчивому и ответственному будущему спортивной индустрии.

Только при грамотном и всестороннем подходе к их разработке, производству и последующей утилизации эти материалы способны стать основой для создания по-настоящему эффективных и при этом экологически безопасных решений, которые будут способствовать как прогрессу в спорте, так и бережному отношению к окружающей среде.

Литература

1. Клименко, О.Н. Обзор полимерных композиционных материалов и технологий, перспективных для применения при изготовлении спортивного инвентаря / О.Н. Клименко, М.И. Валуева // Вопросы материаловедения. – 2023. - №4(116). – С.119-132.
2. Шелемет, Н.Ю. Композиционные материалы для облегчения конструкции спортивного инвентаря» / Н.Ю. Шелемет, Ф.С.Чуйков // ППС – 2023.

ИТЕРАЦИОННЫЙ МЕТОД РЕШЕНИЯ МАТРИЧНОЙ ИГРЫ. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ЛИНЕЙНОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ ПУТЁМ СВЕДЕНИЯ К ЭКВИВАЛЕНТНОЙ МАТРИЧНОЙ ИГРЕ

Рябов К.А., Серебряков А.В., Нагар Ю.Н.

Энгельсский технологический институт (филиал) Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский
государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

Аннотация. Обсуждаются некоторые аспекты учебных задач теории матричных игр.

Ключевые слова: матричная игра, итерационный метод решения, методика преподавания

AN ITERATIVE METHOD FOR SOLVING A MATRIX GAME. SOLVING A LINEAR PROGRAMMING PROBLEM BY REDUCING IT TO AN EQUIVALENT MATRIX GAME

Ryabov K.A., Serebryakov A.V., Nagar Yu.N.

Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University
of Saratov, Engels, Russia

Abstract. Some aspects of educational tasks in matrix game theory are discussed.

Keywords: matrix game, iterative solution method, teaching methods

Изучение теории матричных игр является частью учебных курсов «Исследование операций» и «Методы оптимизации». В рабочих программах для направлений подготовки, реализуемых в ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А. круг учебных задач часто ограничивается антагонистическими играми с нулевой суммой. При этом обязательно рассматриваются игры, которые не имеют решения в чистых стратегиях. Полезной иллюстрацией решения в смешанных стратегиях являются задачи с платежными матрицами размера $2 \times n$ и $m \times 2$. Как известно, такие задачи можно решать графическим методом. Если размерность задачи оказывается больше, то матричную игру сводят к паре двойственных задач линейного программирования (ЗЛП) и далее используют симплекс-метод. При несомненных преимуществах такого подхода следует заметить, что после перехода к ЗЛП игровая постановка исходной задачи становится для аудитории студентов далеко не очевидной. Как уже отмечалось авторами в работе [1], альтернативой является решение матричной игры итерационным методом, известным также как метод Брауна-Робинсон. Рассматривая последовательность фиктивных разыгрываний, мы непосредственно наблюдаем развитие игрового процесса как модели поведения участников конфликтной ситуации. Дополнительный интерес представляет возможность сведения ЗЛП к матричной игре с последующим решением итерационным методом.

Рассмотрим учебное задание из популярного в российских вузах учебного пособия [2]. Постановка задачи следующая. На приобретение оборудования для нового производственного участка выделено 300000 ден.ед. Оборудование предполагается разместить на площади 45 м². Участок может быть оснащен оборудованием трех видов:

- 1) машинами, каждая из которых стоит 6000 ден.ед., занимает площадь 9 м² и производит 8000 ед. продукции за смену;
- 2) машинами, каждая из которых стоит 3000 ден.ед., занимает площадь 4 м² и производит 4000 ед. продукции за смену;
- 3) машинами, каждая из которых стоит 2000 ден.ед., занимает площадь 3 м² и производит 3000 ед. продукции за смену.

Необходимо построить математическую модель и найти такой оптимальный план приобретения оборудования, который обеспечит наибольшую производительность всего участка.

Сразу заметим, что в искомом плане количество единиц оборудования есть число целое и неотрицательное. Попробуем не учитывать сразу требование целочисленности и получим в такой постановке оптимальный план, затем найдем целые значения аргументов, ближайшие к этому плану. Тогда мы приходим к следующей ЗЛП в симметричной (стандартной) форме

$$P(x_1, x_2, x_3) = 1000 \cdot (8x_1 + 4x_2 + 3x_3) \rightarrow \max;$$

$$6x_1 + 3x_2 + 2x_3 \leq 300, \quad 9x_1 + 4x_2 + 3x_3 \leq 45, \quad x_1, x_2, x_3 \geq 0. \quad (1)$$

В формуле (1) через x_1, x_2, x_3 обозначено число единиц оборудования трех видов соответственно, $P(x_1, x_2, x_3)$ – целевая функция, т.е. производительность участка. Обозначим далее число компонент плана через n и число ограничений по ресурсам через m . Так что в нашей задаче $n=3$ и $m=2$. Перейдем в задаче (1) к матричным обозначениям. Получаем

$$P(X) = 1000 \cdot CX \rightarrow \max; \quad AX \leq B, \quad X \geq 0,$$

где

$$C = [8 \quad 4 \quad 3], \quad X = [x_1 \quad x_2 \quad x_3]^T, \quad A = \begin{bmatrix} 6 & 3 & 2 \\ 9 & 4 & 3 \end{bmatrix}, \quad B = \begin{bmatrix} 300 \\ 45 \end{bmatrix}.$$

Оптимальные планы для задачи (1) и двойственной ЗЛП можно получить из решения матричной игры. Платежная матрица Ω такой игры будет квадратной матрицей шестого порядка, кососимметричной, с блочной структурой:

$$\Omega = [\omega_{ij}] = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{A} & -\mathbf{B} \\ -\mathbf{A}^T & \mathbf{0} & \mathbf{C}^T \\ \mathbf{B}^T & -\mathbf{C} & \mathbf{0} \end{bmatrix}.$$

Определяем общую для двух игроков оптимальную смешанную стратегию

$$u = (u_1, \dots, u_6), \quad u_6 \neq 0 \quad (2)$$

и далее находим для задачи (1) оптимальный план

$$x_j = u_{2+j} / u_6, \quad j = 1, 2, 3. \quad (3)$$

Для решения матричной игры было разработано мини-приложение на языке C#. Программа реализует алгоритм по методу Брауна-Робинсон. В ходе итераций формировались оценки

$$v_1(k) = \min_{1 \leq j \leq m+n+1} \sum_{i=1}^{m+n+1} \omega_{ij} p_i(k), \quad v_2(k) = \max_{1 \leq i \leq m+n+1} \sum_{j=1}^{m+n+1} \omega_{ij} q_j(k). \quad (4)$$

Здесь k – число произведенных разыгрываний, $p_i(k)$ – относительная частота использования первым игроком его стратегии номер i , $q_j(k)$ – относительная частота использования вторым игроком его стратегии номер j . Результат вычислений по формулам

(4) позволяет получить приближенные значения нижней цены игры $\alpha_k = \max_k \{v_1(k)\}$ и верхней цены игры $\beta_k = \min_k \{v_2(k)\}$. Приближенная оценка цены игры получается, как среднее значение

$$v^* = \frac{\alpha_k + \beta_k}{2} \quad (5)$$

Как известно, для матричной игры с кососимметричной матрицей истинное значение цены игры равно нулю. Это позволяет использовать величину v^* из (5) в качестве невязки для оценки точности приближенного решения. Итерационный процесс останавливался при выполнении условия

$$\frac{|v^*|}{\max(|\alpha_k|, |\beta_k|)} \leq \delta. \quad (6)$$

В формуле (6) через δ обозначена заданная относительная погрешность. Расчеты проводились при значении $\delta=0,001$. Для задачи (1) был получен план

$$x_1 = 0,0714, \quad x_2 = 11,0892, \quad x_3 = 0,0002. \quad (7)$$

При этом $P(x_1, x_2, x_3) = 44927$. Результат из (7) следует скорректировать для получения целочисленного решения, которое удовлетворяет ограничениям. В результате

принимаем

$$x_1 = 0, x_2 = 11, x_3 = 0; \quad \max P(x_1, x_2, x_3) = 44000. \quad (8)$$

Тот же результат получается, если привести задачу (1) к канонической форме и решить симплекс-методом с последующим округлением до целых значений. Заметим, что специальный метод, известный как метод Гомори, позволяет построить план, для которого $P(x_1, x_2, x_3) = 45000$. Различие значений целевой функции объясняется разным подходом к решению проблемы целочисленного программирования, но не использованием игровой формы условия и итерационного метода решения матричной игры.

В силу изложенного представляется, что освоение приближенного метода решения матричных игр является необходимой составляющей учебных курсов «Исследование операций» и «Методы оптимизации».

Литература

1. Серебряков, А.В. Методическое обеспечение учебно-исследовательской работы студентов. Решение матричных игр / А.В. Серебряков, Ю.Н. Нагар // Актуальные вопросы современной науки, технологии и образования: сборник статей II Международной научно-технической конференции (Энгельс, 23-24 декабря 2021г.). – Энгельс: Изд-во ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2021. – С. 85-88.
2. Сборник задач и упражнений по высшей математике. Математическое программирование: Учебное пособие / Под общ. ред. А.В. Кузнецова, Р.А. Рутковского. – СПб: Издательство «Лань», 2010. – 448 с.

УДК 378.12.147: 514.18

РАСШИРЕНИЕ БАЗОВОГО НАБОРА ДЕТАЛЕЙ РАЗВИВАЮЩЕГО КОНСТРУКТОРА «ПОЛИЭДР»

¹Стекольников М.В., ¹Чельшева И.А., ²Милованова Л.Р.

¹Энгельсский технологический институт (филиал) Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждения высшего образования "Российский университет транспорта" ГАОУ ВО «Российский университет транспорта» (РУТ(МИИТ)), г. Москва, Россия

Аннотация. В данной работе представлена концепция развивающего конструктора, особенностью которого является то, что детали конструктора существуют одновременно в виде материальных объектов и 3D-моделей, созданных в цифровом пространстве моделирования САПР. А также показана возможность расширения базового набора деталей конструктора за счет включения в его состав деталей в форме ромбов.

Ключевые слова: развивающий конструктор, пространственный каркас, 3-D модель, графический редактор «Компас – 3D».

EXPANSION OF THE BASIC SET OF PARTS OF THE EDUCATIONAL CONSTRUCTOR «POLYHEDRON»

¹Steckolnikov M.V., ¹Chelysheva I.A., ²Milovanova L.R

¹Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University
of Saratov, Engels

²Federal State Institution of Higher Education «Russian University of Transport» Russian of
Moscow

Abstract. This article presents the concept of a developmental construction set, whose components exist simultaneously as physical objects and 3D models created in a digital CAD modeling space. It also demonstrates the possibility of expanding the basic set of construction set components by incorporating diamond-shaped components.

Keywords: developmental construction set, spatial framework, 3D model, Kompas-3D graphic editor.

Проблема формирования устойчивой мотивации к изучению материала, предоставляемого студентам в рамках образовательной программы, всегда была и остается актуальной для преподавательского состава. Развивающие конструкторы, как инструменты, позволяющие решать различные педагогические задачи для обучающихся разных возрастных групп от детского сада до старших школьников, известны достаточно давно, опыт их использования описан в литературе.

С целью оказать содействие участникам образовательного процесса технического вуза разработана концепция развивающего конструктора [1, 2]. Основной его особенностью является то, что детали конструктора существуют одновременно в виде материальных объектов (в текущей версии реализации – пластиковые детали, изготовленные с помощью 3D-принтера) и 3D-моделей, созданных в цифровом пространстве моделирования САПР (в текущей версии – КОМПАС-3D).

В данной работе описано расширение базового набора деталей конструктора за счет включения в его состав деталей в форме ромбов. Подход к моделированию таких объектов выглядит следующим образом.

В пространстве построения многокомпонентной модели (сборки) формируется пространственный каркас будущей модели - группа из четырех вспомогательных точек, расположенных в вершинах ромба (рис.1). Для удобства построения ромб ориентирован относительно системы координат так, чтобы его диагонали совпадали с направлением осей x и y системы координат модели. Координаты точек в этом случае будут заданы выражениями:

$$\left(\pm \frac{D}{2}; 0; 0\right)$$
$$\left(0; \pm \frac{d}{2}; 0\right)$$

где d , D – соответственно малая и большая диагонали ромба;

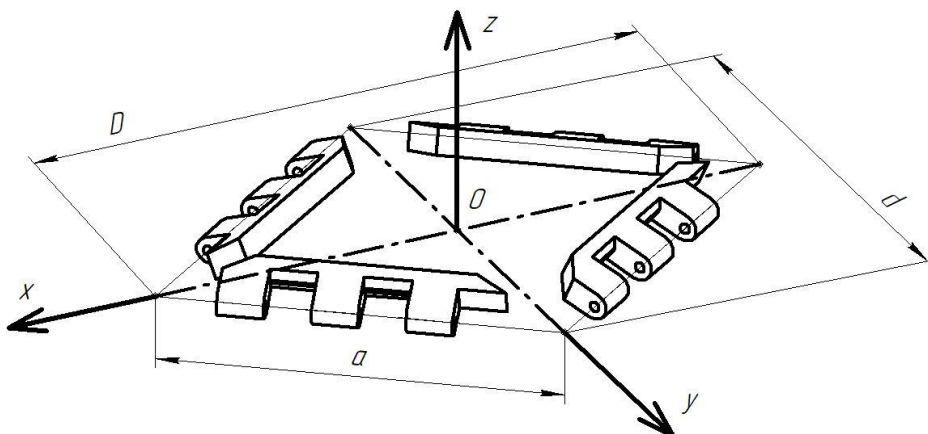


Рисунок 1 – Общий вид заготовки для детали конструктора в форме ромба

Разрабатываемая модель входит в состав конструктора, из деталей которого собираются модели в виде многогранников. Детали конструктора соединяются между собой шарнирными соединениями вдоль ребер. Поэтому для проектируемых моделей в качестве ограничения принимается равенство длин сторон сопрягаемых деталей. Для выполнения этого условия значения длин диагоналей d и D должны быть связаны с длиной ребра a выражениями:

$$d = \frac{2 \cdot a}{\sqrt{1 + K^2}}$$

$$D = \frac{2 \cdot K \cdot a}{\sqrt{1 + K^2}}$$

где $K = D/d$ – параметр, определяющий соотношение длин диагоналей.

При постоянной длине стороны ромба можно осуществлять варьирование величиной соотношения длин диагоналей K , формируя заготовки для ромбовидных деталей конструктора.

В качестве примера на рисунке 2 приведены изображения таких заготовок в диапазоне изменения параметра K от 1 до $\sqrt{3}$:

Рисунок 2а – квадратная грань, из которых можно собрать куб. Также они входят в состав моделей правильных многогранников типа призм, Архимедовых тел и тел Джонсона.

Рисунок 2б – грань ромбододекаэдра (одно из так называемых Каталановых тел).

Рисунок 2в – (так называемый «золотой ромб») – из деталей этой формы собираются додекаэдр Билинского, ромбический икосаэдр, ромботриаконтаэдр (тридцатигранник).

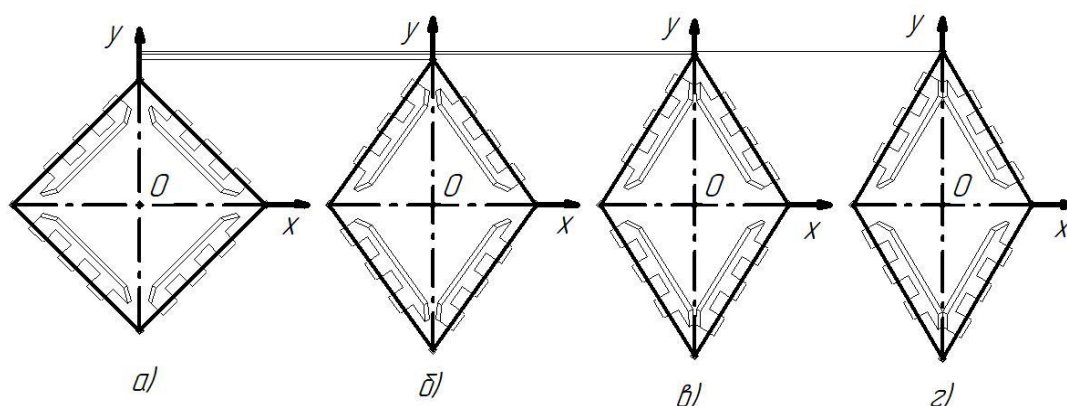


Рисунок 2 – Заготовки ромбических деталей конструктора при различных соотношениях длин диагоналей K : а) $K = 1$; б) $K = \sqrt{2}$; в) $K = \varphi = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$; г) $K = \sqrt{3}$

Для решения задачи полной сборки модели из ромбических элементов потребуется формирование пространственного каркаса из элементов вспомогательной геометрии, совмещая которые с вершинами (вспомогательными точками) моделей деталей и реализуется сборка.

Пример формирования сборки 3D-моделей из ромбических граней с разным соотношением диагоналей (на примере шестигранников - ромбоэдров) показан на рисунке 3.

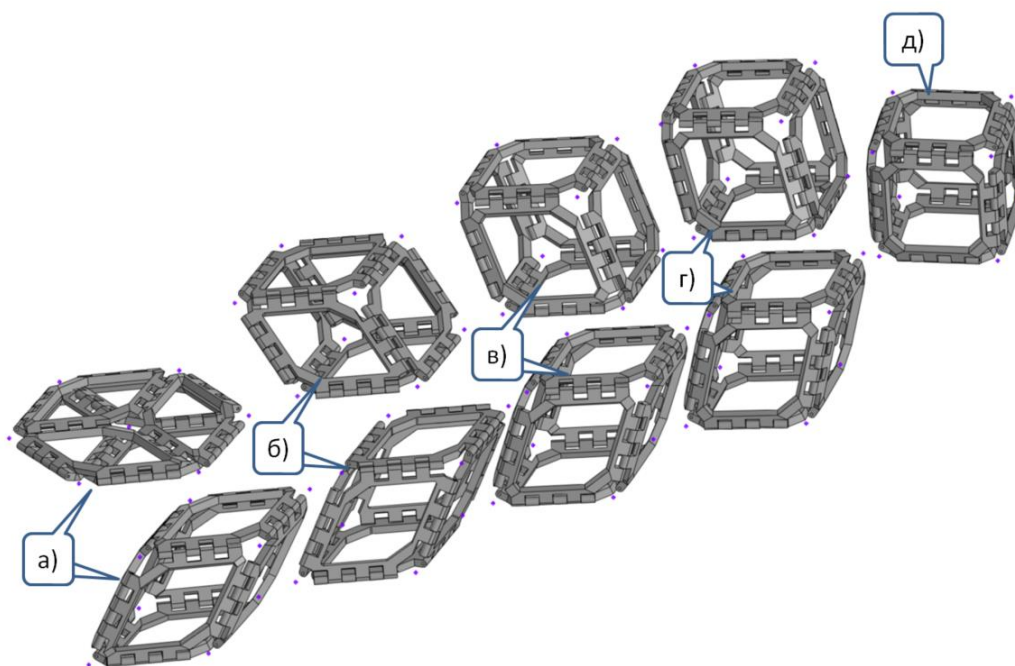


Рисунок 3 – Серия 3D-моделей многогранников, собранных из деталей в виде ромбов с различным соотношением длин диагоналей

а) $K = \sqrt{3}$; б) $K = \varphi = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$; в) $K = \sqrt{2}$; г) $K = \sqrt{\varphi} \approx 1,272$; д) $K = 1$

Таким образом, для целей обучения 3D-моделированию с использованием возможностей конструкторской САПР и конструктора «Полиэдр» в качестве

вспомогательного средства с помощью ромбических граней можно сформулировать достаточно большую серию индивидуальных заданий, выполнение которых потребует как овладения возможностями системы 3D-моделирования, так и работы с источниками информации (преимущественно по различным отраслям математики). Это будет способствовать закреплению междисциплинарных связей в процессе подготовки будущего специалиста.

Дополнительным моментом, характеризующим практическую ценность разработки можно считать возможность использования конструктора в качестве продукта, выводимого на рынок. Это создает потенциал для формирования проектных команд (в т.ч. из студентов различных направлений подготовки) занятых в процессах коммерциализации результатов. Примером такой активности может служить выход [3] с базовой версией конструктора на одну из конкурсных площадок.

Литература

Стекольников, М. В. Методические аспекты моделирования пространственных объектов / М. В. Стекольников, Л. Р. Милованова, И. А. Челышева // Конкурс научно-исследовательских работ: Актуальные вопросы современной науки: Сборник статей по материалам всероссийского научно-исследовательского конкурса, Уфа, 20 апреля 2020 года. – Уфа: Общество с ограниченной ответственностью "Научно-издательский центр "Вестник науки", 2020. – С. 53-65. // <https://elibrary.ru/item.asp?id=42859951>

Основы построения модульных конструкций изделий с использованием САПР 3D / М. В. Стекольников, Л. Р. Милованова, И. А. Челышева [и др.] // Наука. Исследования. Практика: сборник избранных статей по материалам Международной научной конференции, Санкт-Петербург, 25 апреля 2021 года. – Санкт-Петербург: ГНИИ «Нацразвитие», 2021. – С. 83-85. // <https://elibrary.ru/item.asp?id=46198083>

ПОЛИЭДР: развивающий конструктор для обучения навыкам проектирования сложных пространственных объектов // Заявка на конкурс «Сильные идеи для нового времени» по направлению «Национальная технологическая инициатива», 2023. // <https://идея.росконгресс.рф/improject-47083/ideas/50931>

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ. ПЕРЕРАБОТКА. ПРИМЕНЕНИЕ. ЭКОЛОГИЯ.

Материалы Международной конференции

«Композит-2025» г. Энгельс
22 – 24 октября 2025 года

Редактор *Т.П. Устинова*

Компьютерная верстка *Н.В. Борисова*

Подписано в печать 02.12.2025.

Формат 60×84 1/16. Бумага офисная. Гарнитура Times New Roman. Печать RISO.
Объем 20,2 усл. печ. л. Тираж 100 экз.

ISBN 978-5-6049266-0-4

