# ХИМИЯ

УДК 535.37:615.453.2 DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_5

**Г. В. Булидорова, Д. О. Сагдеев, Ю. Г. Галяметдинов**

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МАРКИРОВКИ СЫПУЧЕГО МАТЕРИАЛА КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ

*Ключевые слова: порошок, квантовые точки, сыпучесть, люминесценция, маркировка.*

*Данная работа посвящена поиску методов маркировки порошковых материалов. Маркировка производилась квантовыми точками CdSe/CdS/ZnS, синтезированными в среде олеиновой кислоты. Для исследования в качестве модели сыпучего материала выбран порошок циануровой кислоты. Выбор циануровой кислоты в качестве модельного порошкового материала был обоснован ее малой токсичностью, относительной дешевизной и доступностью, а также нерастворимостью в ряде органических растворителей, которые используются для синтеза квантовых точек. Также критерием выбора циануровой кислоты было то, что ее собственный спектр люминесценции сдвинут относительно спектров квантовых точек, выбранных для исследования. Оценена растворимость циануровой кислоты в органических растворителях, используемых для синтеза квантовых точек; проведен анализ сыпучести порошка и влияния на нее пребывания в среде растворителей. Получены образцы порошка циануровой кислоты, маркированного квантовыми точками с разным положением и интенсивностью люминесценции. Исследованы люминесцентные свойства полученных порошков, проведена оценка минимального количества порошка с нанесенными на поверхность квантовыми точками в общем составе, достаточного для маркировки, оценено влияние нанесения на поверхность квантовых точек на сыпучесть порошка. Исследована возможность маркировки сыпучего материала композициями квантовых точек с четко определяемыми монохроматическими полосами излучения люминесценции для создания невидимого «отпечатка пальцев», который определяется в лабораторных условиях.*

**G. V. Bulidorova, D. O. Sagdeev, Yu. G. Galyametdinov**

## INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF LABELLING OF BULK MATERIAL BY QUANTUM DOTS

*Keywords: powder, quantum dots, flowability, luminescence, labeling.*

*This work is devoted to finding methods for labelling powder materials. The labeling was performed with CdSe/CdS/ZnS quantum dots synthesized in an oleic acid medium. Cyanuric acid powder was selected as a bulk material model for the study. The choice of cyanuric acid as a model powder material was justified by its low toxicity, relative cheapness and accessibility, as well as insolubility in a number of organic solvents used for the quantum dots synthesis. Also, the criterion for choosing cyanuric acid was that its own luminescence spectrum was shifted relative to the spectra of the quantum dots selected for the study. The solubility of cyanuric acid in organic solvents used for the synthesis of quantum dots was evaluated; the flowability of the powder and the effect of exposure to solvents on it were analyzed. Samples of cyanuric acid powder marked with quantum dots with different positions and luminescence intensity were obtained. The luminescent properties of the obtained powders were investigated, the minimum amount of powder with quantum dots applied to the surface in the total composition sufficient for labeling was estimated, and the effect of applying quantum dots to the surface on the flowability of the powder was estimated. The possibility of marking bulk material with compositions of quantum dots with clearly defined monochromatic bands of luminescence radiation to create an invisible "fingerprint", which is determined in laboratory conditions, is investigated.*

### Введение

Борьба с поддельной и контрафактной продукцией – проблема, которая остро стоит в современном мире. Контрафактные товары создаются лицами, не имеющими на то согласия правообладателя. Эти товары имеют определённое сходство с оригиналом и в ряде случаев достаточно высокое качество. Однако они созданы с нарушением прав интеллектуальной собственности. Контрафактными называют также товары, незаконно импортированные на территорию определенного государства. Фальсификатом (подделкой) обычно называют продукцию низкого качества, которая может представлять реальную угрозу жизни и здоровью потребителей [1-3].

Для предотвращения подделок используют целый комплекс защитных мер, в том числе физико-химических [4-6].

Физико-химические методы защиты зачастую связаны с введением в состав товара определенных химических веществ, особых красителей, волокон. Таким образом на товаре или его упаковке получают метки, невидимые при обычном освещении, наличие которых в продукте может быть определено при помощи специальных приборов и оборудования. Широко распространены физико-химические методы маркировки в производстве банкнот, этикеток для дорогих товаров, важных документов [6-9].

Перспективными материалами для маркировки широкого спектра объектов могут быть, например, квантовые точки (КТ), которые обладают комплексом уникальных спектрально-люминесцентных характеристик [10-12]. Вероятно, вместо КТ могут использоваться также углеродные точки (С-точки), обладающие фотолюминесцентными свойствами [13].

Анализ литературных данных показал крайне мало

работ, посвященных защите и маркировке сыпучих материалов. Поэтому получение и исследование порошковых материалов, маркированных квантовыми точками, является весьма интересной и актуальной задачей и ее решение может иметь практическое значение.

## Экспериментальная часть

В качестве модели сыпучего материала в работе выбран порошок циануровой кислоты (ЦК). Циануровая кислота – гетероциклическая кислота, 2,4,6-тригидрокси-1,3,5-триазин ($CNOH)_3$; белый, не имеющий запаха кристаллический порошок.

Выбор ЦК в качестве модельного порошкового материала был обоснован ее малой токсичностью (ПДК в воде 0,5 мг/см$^3$; ЦК используется для производства отбеливающих и дезинфицирующих средств, полимеров. Применяется как фунгицид, гербицид, антипирен, для очистки воды), относительной дешевизной и доступностью, а также нерастворимостью в ряде органических растворителей, которые используются для синтеза КТ. ЦК растворима в воде и нерастворима в спирте, эфире, бензоле и других органических растворителях [14].

Также критерием выбора ЦК было то, что ее собственный спектр люминесценции сдвинут относительно спектров выбранных для исследования квантовых точек. Для циануровой кислоты максимальная интенсивность люминесценции (385 нм) наблюдалась при возбуждении на длине волны 280 нм (рис. 1).

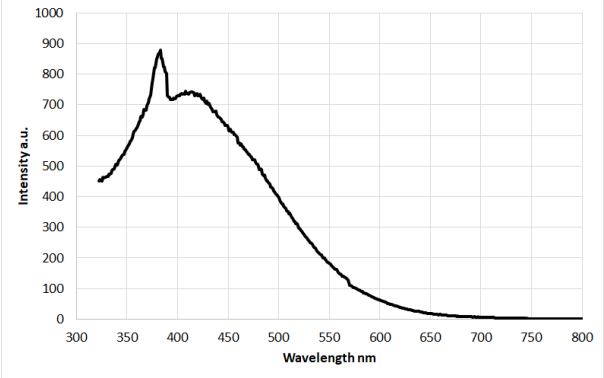



**Рис. 1 – Спектр люминесценции циануровой кислоты**

**Fig. 1 – Luminescence spectrum of cyanuric acid**

В работе использованы квантовые точки CdSe/CdS/ZnS, синтезированные в среде олеиновой кислоты. Эти квантовые точки хорошо солюбилизируются в различных органических растворителях [15].

Квантовые точки, использовавшиеся в работе, были выбраны так, чтобы их спектры люминесценции не перекрывали как друг друга, так и спектр циануровой кислоты.

Квантовые точки имеют довольно узкий спектр люминесценции с высоким пиком. Первые, с интенсивной люминесценцией в зелёной (535 нм) области, мы обозначили КТ-З. Вторые, обозначенные в работе КТ-К, обладают интенсивной люминесценцией в красной (630 нм) области спектра.

Нанесение квантовых точек на поверхность частиц циануровой кислоты происходило следующим образом: навеска 100 мг порошка циануровой кислоты погружалась в 1 мл состава, содержащего квантовые точки 10 г/л. Порошок выдерживался в растворе в течение 3 суток, с периодическим перемешиванием. Затем растворитель выпаривался. Были получены два образца с «зелеными» (ЦК+КТ-З) и «красными» (ЦК+КТ-К) квантовыми точками.

Сыпучесть порошка ЦК определялась путем измерения времени истечения навески порошка из воронки.

Исследования фотолюминесцентных свойств образцов проводили методом флуоресцентной оптической спектрометрии. Спектры люминесценции снимали на сканирующем спектрофлуориметре «Cary Eclipse» фирмы «Varian».

## Результаты и обсуждение

Из литературных данных известно, что циануровая кислота в органических растворителях растворяется плохо. Однако эта информация недостаточна для того, чтобы без опасений использовать какой-либо растворитель на практике. Даже чрезвычайно малой растворимости может оказаться достаточно, чтобы после высыхания изменились важные технологические характеристики порошка - сыпучесть и слеживаемость. Поэтому на первом этапе была исследована растворимость ЦК в органических растворителях, используемых в качестве солюбилизаторов для КТ.

После удаления растворителя и высыхания порошка определялась его сыпучесть по скорости высыпания через отверстие воронки. По итогам исследования для дальнейших экспериментов был выбран хлороформ. Для контроля были сняты спектры ЦК после обработки в растворителях, что подтвердило, что пребывание в растворителе не сказалось на оптических свойствах ЦК.

После обработки порошка ЦК в составах, содержащих квантовые точки, были получены два образца: «зеленый» ЦК+КТ–З и «красный» ЦК+КТ–К.

Циануровая кислота бесцветна, а обработанные КТ порошки оказались окрашенными: один имел слабую бледно-оранжевую окраску, другой – охристо-желтую. Спектры люминесценции полученных образцов приведены на рис. 2 и 3.

Первый пик люминесценции на спектрах (рис. 1 и 2) относится к циануровой кислоте, второй к квантовым точкам КТ–К (с красным цветом люминесценции).

Квантовые точки имеют гидрофобное покрытие из олеиновой кислоты, благодаря которому они диспергируемы в неполярных средах. Осаждение их на поверхности кристаллов ЦК может привести к ухудшению технологических характеристик порошка. Нами была оценена сыпучесть обработанных порошков и показано, что она снизилась на 5-7 % по сравнению с исходным порошком ЦК.

Следующей задачей, поставленной в работе, была оценка того, какое минимальное количество обработанного КТ порошка необходимо ввести в общий состав, чтобы получить отчетливую картину люминесценции КТ. Для того, чтобы ответить на этот вопрос, были созданы смеси необработанной ЦК и образцов ЦК+КТ–З и ЦК+КТ–К при разных соотношениях исходного и обработанных образцов.

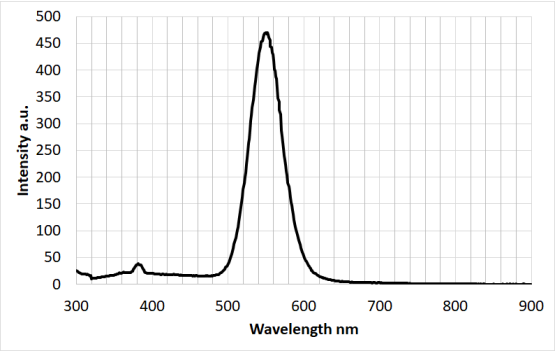



**Рис. 2 – Спектр люминесценции циануровой кислоты с нанесенными на поверхность квантовыми точками с зеленым цветом излучения (ЦК+КТ-З)**

**Fig. 2 – Luminescence spectrum of cyanuric acid with surface applied quantum dots with green emission colour (CA+QD-G)**

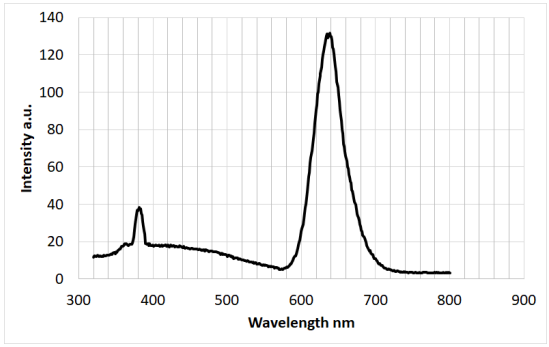



**Рис. 3 – Спектр люминесценции циануровой кислоты с нанесенными на поверхность квантовыми точками с красным цветом излучения (ЦК+КТ–К)**

**Fig. 3 – Luminescence spectrum of cyanuric acid with surface applied quantum dots with red emission colour (CA+QD-R)**

Ожидаемо и логично то, что с уменьшением содержания обработанных квантовыми точками порошков в общем составе композиции интенсивность люминесценции снижалась. Начиная с некоторой концентрации пик, обусловленный наличием в составе КТ, становился сопоставимым по интенсивности с пиком, обусловленным люминесценцией самой ЦК, а при дальнейшем снижении доли обработанного порошка в составе становился все менее различимым, пока не исчезал вовсе. Один из спектров приведен для примера на рис. 4.

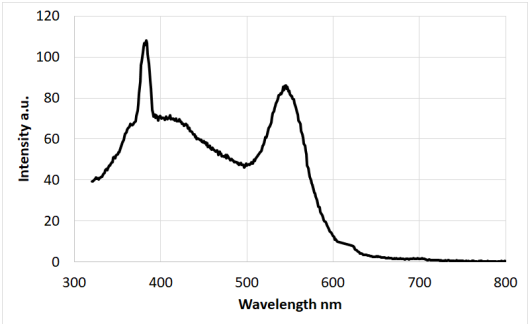



**Рис. 4 – Спектр люминесценции композиции с содержанием ЦК+КТ–З, равным 3,125% масс.**

**Fig. 4 – Luminescence spectrum of the composition with CA+QD-G content equal to 3.125 wt%.**

Для составов с «зелеными» КТ люминесценция отчетливо наблюдается начиная примерно 1% масс. обработанного порошка, для составов с «красными» - начиная с 3%.

Введение обработанного КТ порошка сказывается и на сыпучести. При высоком содержании в композиции состава, обработанного КТ сыпучесть несколько снижается. Однако при доле обработанной ЦК, меньшей 3%, сыпучесть порошка не отличается от исходной.

Поскольку интенсивность пиков люминесценции КТ связана с процентным содержанием обработанного КТ порошка, были созданы композиции, содержащие одновременно ЦК+КТ–З и ЦК+КТ–К. Варьировалось соотношение ЦК+КТ–З и ЦК+КТ–К в составе композиций. Состав композиций приведен в табл. 1.

За счет того, что длины волн люминесценции у КТ–З, КТ–К и ЦК находятся в достаточно широком диапазоне, максимумы спектров хорошо различимы и не перекрывают друг друга (рис. 5). Соотношение интенсивностей пиков в зелёной (535 нм) и красной (630 нм) области спектра определяется количеством ЦК+КТ–З и ЦК+КТ–К в составе композиции.

**Таблица 1 – Составы, содержащие одновременно ЦК+КТ–З и ЦК+КТ–К**

**Table 1 – Formulations containing CA+QD-G and CA+QD-R simultaneously**

| Обозначение композиции | Состав, % масс | |
|---|---|---|
| | ЦК+КТ-З | ЦК+КТ-К |
| А | 0,23 | 0,31 |
| Б | 0,47 | 0,23 |
| В | 0,15 | 0,47 |
| Г | 0,15 | 0,78 |

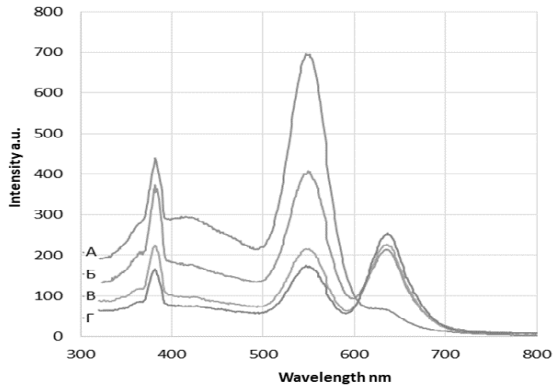



**Рис. 5 – Спектры люминесценции композиций (табл.1), содержащих одновременно ЦК+КТ–З и ЦК+КТ–К**

**Fig. 5 – Luminescence spectra of compositions (Table 1) containing simultaneously CA+QD-G and CA+QD-R**

Результаты исследования показывают возможность маркировки сыпучего материала композициями квантовых точек с четко определяемыми монохроматическими полосами излучения люминесценции и различным соотношением интенсивности пиков. Это дает путь к созданию порошковых материалов с невидимыми «отпечатками пальцев», которые определяются в лабораторных условиях.

## Заключение

Исследована растворимость циануровой кислоты в органических растворителях, используемых для синтеза квантовых точек.

Получены образцы порошка циануровой кислоты, маркированного квантовыми точками с разным положением и интенсивностью люминесценции.

Исследованы люминесцентные свойства полученных порошков, проведена оценка минимального количества порошка с нанесенными на поверхность квантовыми точками в общем составе, достаточного для маркировки.

Оценено влияние нанесенных на поверхность квантовых точек на сыпучесть порошка.

Показана возможность направленного изменения соотношения интенсивностей пиков люминесценции.

Выявлены пути маркировки сыпучего материала композициями квантовых точек с четко определяемыми монохроматическими полосами излучения люминесценции для создания невидимого «отпечатка пальцев», который определяется в лабораторных условиях.

***Благодарность:*** *работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00. Тема исследования «Создание научных основ получения новых мультифункциональных материалов широкого спектра применения» (FZSG-2023-0008).*

## Литература

1. Мишустин утвердил стратегию по борьбе с контрафактом [Электронный ресурс] // *URL: https://pravo.ru/news/229531/.*
2. Т.Г. Афанасьева, Н.И. Акиньшина, Е.Н. Махинова *Маркировка фармацевтических товаров: учебно-методическое пособие*, Воронеж, ВГУ, 72 с. (2006).
3. Ю.А. Лазарева *Вопросы российской юстиции. Электронный журнал.* **18**, 218 (2022).
4. Пат. RU2574021C1 (2016).
5. А.А. Искалиева, Д.В. Кутузов *Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии*. **4**, 1-4 (2008).
6. Д.В. Кутузов, А.А. Искалиева, А.Ю. Утешева *Интеграция науки и производства. I Международная научно-практическая конференция* (Тамбов, 19–20 мая 2008). Тамбов, Тамбовпринт, 178–179.
7. В.Е. Ляпичева, К.Н. Шведова. *Технико-криминалистическая экспертиза документов: учебник.* Волгоград, ВА МВД России, 268 с. (2005).
8. Е.А. Меринова, З.Г. Самошин *Вестн. криминалистики*. **3**, 83 – 86 (2009).
9. Пат. RU 2253665 C1 (2005).
10. О.А. Александрова, Д.М. Галиева, А.О. Дробинцева, И.М. Кветной, Ю.С. Крылова, Д.С. Мазинг, Л.Б. Матюшкин, В.А. Мошников, С.Ф. Мусихин, В.О. Полякова, О.А. Рыжов, А.А. Щеглова *Коллоидные квантовые точки. Ч.1 Наночастицы, наносистемы и их применение*. Уфа, Аэтерна, 236с. (2015).
11. Д.О. Сагдеев, А.В. Егорова, Ю.Г. Галяметдинов *Вестник Технологического университета*. **25**. 6. 19-22 (2022).
12. М.С. Истомина, Н.А. Печникова, Д.В. Королев, Е.И. Почкаева, Д.С. Мазинг, М.М. Галагудза, В.А. Мошников, Е.В. Шляхто *Вестник РГМУ*. **6.** 103-106 (2018).
13. А.И. Галеева, А.Н. Безруков, А.С. Крупин, Ю.Г. Галяметдинов *Жидк. крист. и их практич. использ.* **24**. 2. 32-42 (2024).
14. Пат. РФ 2059625 (1990).
15. Д.О.Сагдеев, Р.Р. Шамилов, В.К. Воронкова, А.А. Суханов, Ю.Г. Галяметдинов *Изв. АН. Сер. хим.* **9**. 1749-1754 (2020).

## References

1. Mishustin approved the strategy to combat counterfeiting [Electronic resource] // *URL: https://pravo.ru/news/229531/.*
2. T.G. Afanasyeva, N.I. Akinshina, E.N. Makhinova Labelling of pharmaceutical products: educational and methodological manual, Voronezh. Makhinova *Labelling of pharmaceutical goods: educational and methodical manual*, Voronezh, Voronezh State University, 72 p. (2006).
3. Yu.A. Lazareva *Voprosy russkoy justicheskoy voprosy [Issues of Russian Justice]. Electronic journal.* **18**, 218 (2022).
4. Pat. RU2574021C1 (2016).
5. A.A. Iskalieva, D.V. Kutuzov *Caspian Journal: management and high technologies*. **4**, 1-4 (2008).
6. D.V. Kutuzov, A.A. Iskalieva, A.Yu. Utesheva *Integration of science and production. I International Scientific and Practical Conference*(Tambov, 19-20 May 2008). Tambov, Tambovprint, 178-179.
7. V.E. Lyapicheva, K.N. Shvedova. *Technical and forensic examination of documents: textbook.* Volgograd, VA MVD of Russia, 268 p. (2005).
8. E.A. Merinova, Z.G. Samoshin *Vestn. kriminalistika*. **3**, 83 - 86 (2009).
9. Pat. RU 2253665 C1 (2005).
10. O.A. Aleksandrova, D.M. Galieva, A.O. Drobintseva, I.M. Kvetnoy, Y.S. Krylova, D.S. Mazing, L.B. Matyushkin, V.A. Moshnikov, S.F. Musikhin, V.O. Polyakova, O.A. Ryzhov, A.A. Shcheglova *Colloidal quantum dots. Part 1 Nanoparticles, nanosystems and their applications*. Ufa, Aeterna, 236 pp. (2015).
11. D.O. Sagdeev, A.V. Egorova, Y.G. Galyametdinov *Bulletin of Technological University*. **25**. 6. 19-22 (2022).
12. M.S. Istomina, N.A. Pechnikova, D.V. Korolev, E.I. Pochkaeva, D.S. Mazing, M.M. Galagudza, V.A. Moshnikov, E.V. Shlyakhto *Bulletin of Russian State Medical University*. **6.** 103-106 (2018).
13. A.I. Galeeva, A.N. Bezrukov, A.S. Krupin, Y.G. Galyametdinov *Zhidk. crist. and their practical use.* **24**. 2. 32-42 (2024).
14. Pat. RF 2059625 (1990).
15. D.O. Sagdeev, R.R. Shamilov, V.K. Voronkova, A.A. Sukhanov, Y.G. Galyametdinov *Izv. of* Sci . *Ser. chem* .**9**. 1749-1754 (2020).

**© Г. В. Булидорова** – к.х.н., проф. каф. Физической и коллоидной химии (ФКХ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, BulidorovaGV@corp.knrtu.ru, **Д. О. Сагдеев** – к.х.н., доц. каф. ФКХ, КНИТУ, SagdeevDO@corp.knrtu.ru; **Ю. Г. Галяметдинов** – д.х.н., проф., зав. каф. ФКХ, КНИТУ, GalyametdinovYuG@corp.knrtu.ru.

**© G. V. Bulidorova** – PhD (Chemical Sci.), Professor of the department of Physical and Colloid Chemistry (PCC), Kazan Nationbal Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, BulidorovaGV@corp.knrtu.ru; **D. O. Sagdeev** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, the PCC department, KNRTU, SagdeevDO@corp.knrtu.ru; **Yu. G. Galyametdinov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Head of the PCC department, KNRTU, GalyametdinovYuG@corp.knrtu.ru.

*УДК 541.124.2:544.431:661.717* *DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_9*

**Е. В. Николаева, И. В. Аристов, Д. В. Чачков,**
**М. Е. Колпаков, Г. М. Храпковский**

# ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ МЕХАНИЗМОВ ПЕРВИЧНЫХ РЕАКЦИЙ ГАЗОФАЗНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ N-МЕТИЛ-N´-МЕТОКСИДИАЗЕН-N-ОКСИДА. ЧАСТЬ 1. СТРОЕНИЕ N-МЕТИЛ-N´-МЕТОКСИДИАЗЕН-N-ОКСИДА И РЕАКЦИИ ЕГО КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ*

*Ключевые слова: квантово-химический расчет, N-метил-N'-метоксидиазен-N-оксид, структура, Z- и E-конформеры, переходные состояния, вращение функциональных групп.*

*С использованием методов функционала плотности PBE, B3LYP, wB97XD, wB97X с различными наборами базисных функций изучены четыре изомерные структуры простейшего представителя алкокси-NNO-азоксисоединения – N-метил-N'-метоксидиазен-N-оксида. Подтверждено, что наиболее энергетически выгодной конфигурацией этого соединения является Z-конформация, где фрагмент молекулы C-(O)N=N-O-C – плоский, а атомы кислорода при двойной связи N=N находятся в цис-положении. Конфигурация молекулы N-метил-N'-метоксидиазен-N-оксида, соответствующая E-конформации, где атомы кислорода при двойной связи N=N находятся в транс-положении, менее стабильна. Этот вывод относится и к структурам, отвечающим двум поворотным зеркальным изомерам Z-конформации, образующимся в результате вращения группы $CH_3O$ вокруг связи NO. В этих двух изомерах атомы кислорода при двойной связи N=N находятся в цис-положении, а группа $CH_3$ при атоме O расположена «над» или «под» плоскостью молекулы. Относительные энтальпии образования трех последних структур примерно на 17-18 кДж/моль выше, чем у Z-конформера. Исследованы реакции взаимного превращения изомеров N-метил-N'-метоксидиазен-N-оксида. Найдены переходные состояния и рассчитаны барьеры реакций при двух температурах – нормальных условиях и средней температуре имеющегося экспериментального исследования. Для этого кроме указанных выше методов функционала плотности применялся также композитный метод G4. Все используемые в работе методы дают согласующиеся между собой результаты. Сравнение рассчитанных нами барьеров реакций конформационных переходов с экспериментально определенным значением энтальпии активации газофазного термического разложения N-метил-N'-метоксидиазен-N-оксида позволило сделать вывод о возможной конкуренции изученных процессов с другими альтернативными каналами термодеструкции указанного соединения. Однако окончательный ответ в этом вопросе можно будет дать только после подробного изучения вторичных процессов. Статья посвящается памяти Шамова Александра Георгиевича.*

**E. V. Nikolaeva, I. V. Aristov, D. V. Chachkov,**
**M. E. Kolpakov, G. M. Khrapkovskii**

# A THEORETICAL STUDY OF ALTERNATIVE PRIMARY REACTIONS MECHANISMS OF GAS-PHASE THERMAL DECOMPOSITION OF THE N-METHYL-N´-METHOXYDIAZENE-N-OXIDE. PART 1. N-METHYL-N´-METHOXYDIAZENE-N-OXIDE STRUCTURE AND REACTIONS OF ITS CONFORMATIONAL TRANSITIONS*

*Keywords: quantum chemical calculation, N-methyl-N'-methoxydiazene-N-oxide, structure, Z- and E-conformers, transition states, rotation of functional groups.*

*Four isomeric structures of the simplest representative alkoxy-NNO-azoxy compound – N-methyl-N'-methoxydiazene- N-oxide were studied using PBE, B3LYP, wB97XD, wB97X density functional methods with different sets of basis functions. It was confirmed that the most energetically advantageous configuration of this compound is the Z-conformation, where the fragment of the molecule C-(O)N=N-O-C is flat, and the oxygen atoms at the N=N double bond are in the cis-position. The configuration of the N-methyl-N'-methoxydiazene- N-oxide molecule corresponding to the E-conformation, where the oxygen atoms at the N=N double bond are in the trans-position, is less stable. This conclusion also applies to structures corresponding to two rotational mirror isomers of the Z-conformation formed as a result of the rotation of the $CH_3O$ group around the NO bond. The relative enthalpies of formation of the last three structures are about 17-18 kJ/mol higher than that of the Z-conformer. Reactions of mutual transformation of isomers of N-methyl-N'-methoxydiazene-N-oxide were studied. Transition states were found and reaction barriers were calculated at two temperatures – normal conditions and the average temperature of the existing experimental study. In addition to the above density functional methods, the composite method G4 was also used. All methods used in the work give consistent results. Comparison of the calculated reaction barriers of conformational transitions with the experimentally determined enthalpy of activation of gas-phase thermal decomposition of N-methyl-N'-methoxydiazene-N-oxide made it possible to conclude that the studied processes may compete with other alternative thermal degradation channels of this compound. However, the final answer in this matter can be given only after a detailed study of the secondary processes. The article is dedicated to the memory of Shamov Alexander Georgievich.*

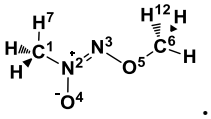
Алкокси-NNO-азоксисоединения (АЗС) [1-6] имеют большое практическое значение. В первую очередь, они важны для атмосферной и биологической химии [6] и применяются в медицине и фармацевтике [7-11]. Второе значимое направление использования

АЗС, обусловленное их сходством по элементному составу с вторичными нитраминами [2,3], – в качестве взрывчатых веществ и компонентов твердых ракетных топлив [2-5,12-16]. Кроме этого АЗС также нашли широкое применение в аналитической химии при разделении и определении металлов [17], в машиностроении как компоненты газогенерирующих составов для подушек безопасности [18,19], и в других областях научных исследований и промышленности [8,10].

Несомненной практической значимостью алкокси-NNO-азоксисоединений обусловлено активное изучение их свойств [2-4,20-32]. При этом работ, посвященных исследованию механизмов термического разложения АЗС не так много, и они не позволяют трактовать механизм их термодеструкции с единых позиций.

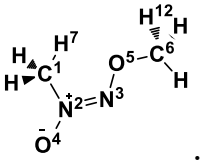
Настоящая работа является продолжением и углублением материала наших работ [25-32] по квантово-химическому изучению альтернативных механизмов газофазного термического разложения простейшего представителя АЗС – N-метил-N'-метоксидиазен-N-оксида ($CH_3(O)N{=}N{-}OCH_3$, I), являющегося изомерным соединением диметилнитрамина $(CH_3)_2N{-}NO_2$ [6], и посвящена, в первую очередь, исследованию структуры указанного соединения, а также процессов его конформационных превращений. Это соединение является не только моделью для дальнейшего изучения механизмов термического разложения замещенных АЗС, но и перспективным в качестве компонентов энергетических материалов по причине того, что, как и все простейшие представители алкокси-NNO-азоксисоединения, является наиболее инертным к химическим реагентам, таким как кислоты, основания, окислители и восстановители, по сравнению с нитраминами [3,23,24].

Во всех работах по определению структуры соединения I различными методами [4,20-22,24-32] делается вывод, что наиболее энергетически выгодной конфигурацией N-метил-N'-метоксидиазен-N-оксида является его Z-конформация (I-Z), где фрагмент молекулы C-(O)N=N-O-C – плоский, а атомы кислорода при двойной связи N=N находятся в цис-положении:



.

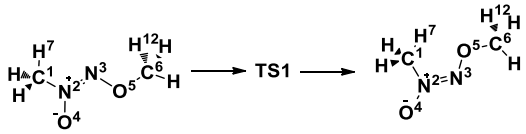
Соответственно структура, отвечающая E-конформации (I-E), в которой фрагмент молекулы I C-(O)N=N-O-C также плоский, а атомы O при двойной связи N=N находятся в транс-положении, – менее энергетически выгодна [21,22,24-32]:



.

Так, например, авторы работы [22] при экспериментальном (фотоэлектронная спектроскопия) и теоретическом (метод Хартри-Фока с наборами базисных функций STO-3G и 4-31G) исследовании установили, что конформация I-Z стабильнее конформации I-E на 10.1 кДж/моль.

Ответ же на вопрос, будет ли реакция конформационного перехода Z → E:

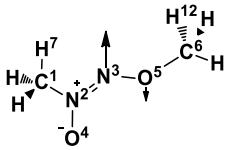



(1)

конкурировать с альтернативными механизмами первичного акта при термическом разложении N-метил-N'-метоксидиазен-N-оксида неоднозначен.

В работе [3] при изучении кинетики газофазной термодеструкции соединения I в интервале температур 543-600 K было высказано предположение, что в условиях эксперимента реакция конформационного перехода Z → E (1) не протекает. Это предположение авторы работы [3] выдвинули, опираясь на тот факт, что для соединений с двойной связью N=N барьер процесса (1), как правило, выше, чем энергия активации их термораспада. Однако, опираясь на наши исследования альтернативных механизмов термического разложения нитроаренов с водородсодержащими заместителями в орто-положении к нитрогруппе, канал развития реакции с вращением функциональных групп вокруг двойной связи C=N может быть единственным, объясняющим экспериментально полученные результаты [33-35].

В работе [24] при квантово-химическом изучении методами B3LYP/6-311G(d,p) и G3MP2B3 процесса (1) была найдена критическая точка с одним отрицательным собственным значением матрицы вторых производных (-1033.33 $см^{-1}$). Как утверждают авторы работы [24], эта критическая точка соответствует переходному состоянию реакции изомеризации Z → E (TS1) и это доказывалось посредством спусков по пути реакции к реагентам и продуктам (IRC) [36]. Однако сама структура переходного состояния в статье [24] почему-то не приведена, а указаны лишь направления колебания, соответствующие отрицательной моде в виде схемы:



При этом геометрические параметры двух конформеров I-Z и I-E показаны, вызывая тем самым вопрос, почему подобного нет для найденной структуры переходного состояния. Если, опираться только на схему в [24] можно прийти с равной долей вероятности к двум различным выводам о механизме реакции изомеризации (1):

1. В переходном состоянии атомы $N^3$, $O^5$ и $C^6$ выстраиваются в одну линию;

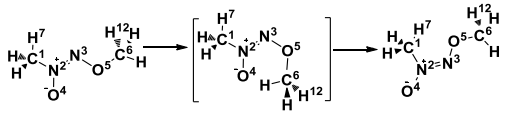
2. Происходит поворот группы $CH_3O$ вокруг двойной связи N=N.

Какое из этих предположений верное, в работе [24], к сожалению, не говориться.

Рассчитанные значения барьера активации перехода Z → E методами B3LYP/6-311G(d,p) и G3MP2B3 равны 247.7 и 262.6 кДж/моль, обратной реакции E → Z – 229.8 и 224.0 кДж/моль соответственно для каждого указанного метода [24]. Таким

образом, конформация I-Z стабильнее конформации I-E на 17.9 и 38.6 кДж/моль соответственно.

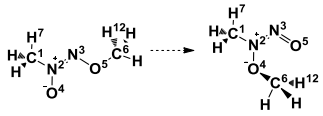
В работе [4] методами PBE0/cc-pVDZ и CCSD-aug-cc-pVDZ//PBE0/cc-pVDZ было установлено, что процесс изомеризации (1) протекает в одну стадию, но начинается с поворота группы $CH_3O$ вокруг связи N-O, а заканчивается поворотом группы $CH_3O$ вокруг двойной связи N=N:



(2)

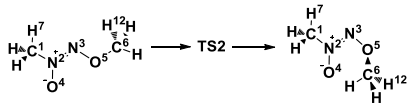
Промежуточный продукт на пути реакции конформационного перехода I-Z → I-E, по словам авторов работы [4], получен не был, хотя существование самого интермедиата авторы не подвергали сомнению, указав его относительную энтальпию образования, равную 14.3 кДж/моль (за ноль принята энтальпия образования структуры I-Z). Энтальпия активации такого сложного, но все-таки одностадийного, процесса [4], полученная методом CCSD-aug-cc-pVDZ//PBE0/cc-pVDZ, равна 253.6 кДж/моль [4]. Это значение заметно превосходит экспериментальную оценку барьера термодеструкции N-метил-N'-метоксидиазен-N-оксида [3], поэтому был сделан вывод, что при термическом разложении соединения I протекание реакции (1) маловероятно, что согласуется с выводами работ [3,24]. Надо заметить, что по оценке авторов статьи [4] конформер I-Z стабильнее конформера I-E на 18.8 кДж/моль [4].

В работах [4, 25-32] было показано, что наиболее вероятный канал термического разложения соединения I связан с переносом группы $CH_3$ к атому кислорода группы N→O:



(3)

При этом перенос группы $CH_3$ между двумя кислородами должен протекать через промежуточную реакцию вращения группы $OCH_3$ вокруг связи NO:



(4)

В более ранних наших работах [25-32] различными методами квантовой химии были локализованы два поворотных изомера соединения I-Z:



I'-Z



I''-Z

В структурах I'-Z и I''-Z фрагмент C-(O)N=N-O является плоским, а углерод метильной группы при атоме $O^5$ несколько выходит из этой плоскости. Причем две структуры являются зеркальными изомерами друг друга – группа $CH_3$ при кислороде располагается в них «за» и «под» плоскостью фрагмента C-(O)N=N-O соответственно. При этом два атома кислорода находятся в цис-положении относительно связи N=N.

Поскольку от геометрического строения N-метил-N'-метоксидиазен-N-оксида напрямую зависит механизм его термического разложения мы подробно изучили структуры всех возможных конформеров, а также переходных состояний между ними. Надо отметить, что данные по структуре простейшего представителя АЗС, полученные другими авторами теоретическими и экспериментальными методами, для удобства анализа сведены в единые с нашими результатами таблицы и будут представлены при обсуждении результатов.

Первоначально расчеты четырех изомерных структур N-метил-N'-метоксидиазен-N-оксида (I-Z, I-E, I'-Z и I''-Z) и переходных состояний между ними выполнялись методом функционала плотности (DFT) PBE/L11 в пакете прикладных программ Priroda [36]. Автоматизация итерационного алгоритма исследования поверхности потенциальной энергии осуществлялась при помощи программной оболочки P-AUTOEXTREMUM [37].

Применение указанного выше метода DFT позволяет довольно быстро получить данные о структурах молекул и переходных состояний, однако не дает точности в количественных оценках аррениусовских параметров [27]. При этом полученные методом PBE/L11 геометрические параметры структур являются хорошим начальным приближением для вычислений на более высоком уровне теории [39,40]. Мы проводили такие расчеты методами функционала плотности B3LYP [41,42] с набором базисных функций 6-31G(2df,p) [43,44], wB97XD [45] с наборами базисных функций 6-31G(2df,p) и Def2TZVP [46] и wB97X [45] с набором базисных функций Def2TZVP, а также композитного метода G4 [47], с использованием пакета прикладных программ Gaussian 16 [36].

Для предварительного исследования реакций вращения функциональных групп на начальном этапе применялась методика «мягкого» сканирования, [36,37,48,49], т.е. один из геометрических параметров, а именно, двугранный угол, изменялся пошагово, а остальные − оптимизировались относительно него. Методика сканирования не дает напрямую структуру переходного состояния, а лишь область возможного дальнейшего поиска. Поэтому, найденную точку максимума на кривой изменения энергии в зависимости от сканируемой переменной брали в качестве стартовой для прямого поиска переходного состояния [36,37,48,49]. Все найденные критические точки на поверхности потенциальной энергии (в независимости от используемого пакета прикладных программ) характеризовались как минимумы или переходные состояния соответственно по отсутствию или наличию отрицательных собственных значений матрицы вторых производных [36,37,48]. В свою очередь соответствие найденных переходных состояний исследуемым процессам устанавливалось посредством спусков по пути реакции из найденных седловых точек к реагентам и продуктам, и последующей оптимизацией конечных структур спусков [32,36,48]. При этом расчет проводился для синглетной поверхности, а решения для всех локализованных критических точек проверялись на стабильность к накладываемым на волновую функцию возмущениям с помощью процедуры Stable в Gaussian [36,37,48]. Расчет выполнялся для газовой фазы, т.к. имеющийся эксперимент проводили именно для этой среды [3]. Это позволяет оценить правильность сделанных нами выводов.

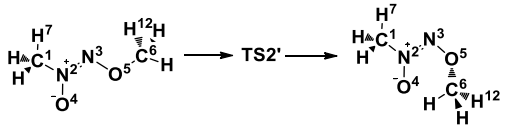
**Таблица 1 - Геометрические параметры изомеров N-метил-N'-метоксидиазен-N-оксида, а также переходных состояний между ними**

**Table 1 - Geometrical parameters of isomers of N-methyl-N'-methoxydiazene-N-oxide, as well as transition states between them**

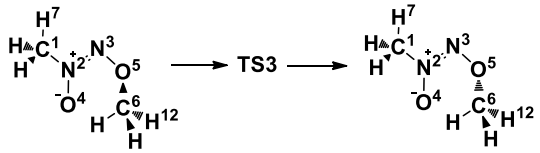
| Метод | Структура | $N^2C^1$ | $N^2N^3$ | $N^2O^4$ | $N^3O^5$ | $O^5C^6$ | $O^4N^2N^3O^5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| PBE/L11 | I-Z | 148.6 | 129.9 | 124.5 | 140.1 | 143.0 | 0.0 |
| | I-E | 149.9 | 129.4 | 125.0 | 142.5 | 143.0 | 180.0 |
| | I'-Z (I''-Z) | 149.1 | 130.4 | 124.5 | 140.7 | 144.3 | 2.5 (-2.5) |
| PBE0/ cc-PVDZ [4] | I-Z | 146.7 | 127.5 | 123.3 | 136.1 | 141.5 | 0.0 |
| | I-E | 147.9 | 127.4 | 123.6 | 138.3 | 141.6 | 180.0 |
| PBE0/ aug-cc-PVDZ [4] | I-Z | 146.8 | 127.3 | 124.0 | 135.8 | 142.2 | 0.0 |
| | I-E | 147.7 | 127.0 | 124.3 | 138.2 | 142.2 | 180.0 |
| B3LYP/ 6-31G(2df,p) | I-Z | 147.7 | 128.0 | 124.2 | 137.5 | 142.4 | 0.0 |
| | I-E | 148.9 | 127.8 | 124.5 | 139.8 | 142.3 | 180.0 |
| | I'-Z (I''-Z) | 148.1 | 128.6 | 128.5 | 138.8 | 143.3 | 3.8 (-3.8) |
| B3LYP/ 6-311G(d,p) [24] | I-Z | 148.1 | 128.0 | 124.3 | 137.6 | 142.9 | 0.0 |
| | I-E | 149.4 | 127.7 | 124.6 | 140.1 | 142.9 | 180.0 |
| wB97X/Def2TZVP | I-Z | 146.9 | 126.2 | 123.5 | 135.5 | 142.1 | 0.0 |
| | I-E | 147.9 | 125.9 | 123.8 | 137.9 | 142.0 | 180.0 |
| | I'-Z (I''-Z) | 147.2 | 126.8 | 123.0 | 137.1 | 142.6 | 3.2 (-3.2) |
| wB97XD/ 6-31G(2df,p) | I-Z | 147.0 | 127.1 | 123.5 | 136.1 | 141.6 | 0.0 |
| | I-E | 148.1 | 126.9 | 123.8 | 138.3 | 141.5 | 180.0 |
| | I'-Z (I''-Z) | 147.2 | 127.7 | 123.6 | 137.4 | 142.3 | 3.4 (3.4) |
| wB97XD/Def2TZVP | I-Z | 146.9 | 126.5 | 123.5 | 135.6 | 141.8 | 0.0 |
| | I-E | 147.9 | 126.2 | 123.9 | 138.0 | 141.7 | 180.0 |
| | I'-Z (I''-Z) | 147.2 | 127.2 | 123.1 | 137.2 | 142.4 | 3.1 (-3.1) |
| HF/4-31G [22] | I-Z | 147.0 | 123.2 | 128.2 | 138.2 | - | 0.0 |
| | I-Z[a] | 147.8 | 123.1 | 128.1 | 138.4 | - | 60.0 |
| | I-E | 147.6 | 123.1 | 129.8 | 140.4 | - | 180.0 |
| CCSD/aug-cc-pVDZ //PBE0/cc-PVDZ [4] | I-Z | 148.1 | 127.9 | 125.3 | 138.1 | 143.9 | 0.0 |
| | I-E | 147.9 | 127.4 | 123.6 | 138.3 | 141.6 | 180.0 |
| X-Ray [23] | I-Z | 146.4<br>147.4 | 126.8<br>126.8 | 126.5<br>126.7 | 138.1<br>137.6 | 143.9<br>144.2 | 0.0 |
| X-Ray [20] | I-Z | 147.3 | 127.7 | 126.1 | 137.9 | 144.4 | 0.0 |
| Elect.diffraction [31] | I-Z | 147.1 | 126.8 | 124.8 | 138.1 | 144.1 | 0.0 |

[a]В работе [22] получено две структуры конформера I-Z, отличающиеся друг от друга углом поворота группы $CH_3$ при атоме азота. В виду ограниченного объема статьи подробно вращение метильных групп рассматривать не будем.

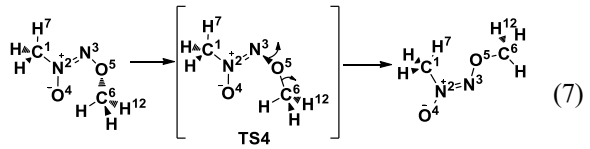
Нами были рассчитаны указанными выше квантово-химическими методами геометрические параметры четырех конформеров N-метил-N'-метоксидиазен-N-оксида (I-Z, I-E, I'-Z и I''-Z). Кроме этого мы исследовали реакций (1) и (4), а также:



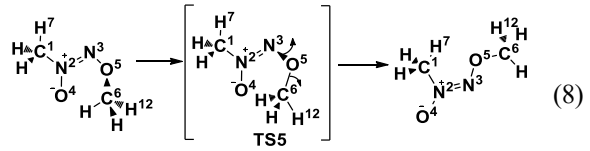

(5)




(6)




(7)




(8)

Надо отметить, что реакции (7) и (8) намеренно представлены нами для различных зеркальных изомеров I'-Z и I''-Z, т.к., на наш взгляд, так легче показать их отличия, но эти реакции могут реализоваться для обеих структур. Отличия реакций (7) и (8) состоят в направлении вращения группы $NOCH_3$ вокруг связи

N=N. В первой из них вращение происходит в противоположную сторону от направления отклонения группы $OCH_3$, во втором – в направлении отклонения этой группы от плоскости молекулы I'-Z или I''-Z.

Полученные нами геометрические параметры структур I-Z, I-E, I'-Z и I''-Z представлены в табл. 1. Как показывают данные табл. 1 все методы дают хорошо согласующиеся между собой и с экспериментальными данными результаты.

Геометрические параметры переходных состояний указанных выше реакций приведены в табл. 2. Добавим только, что угол поворота групп $OCH_3$ в переходных состояниях реакций (7) и (8) относительно плоскости молекул I'-Z или I''-Z $O^4N^2N^3$ (двугранный угол $O^4N^2N^3O^5$) в обоих случаях колеблется примерно от 95° до 105° (табл. 2) в зависимости от используемого метода расчета. А вот расположение метильной группы относительно плоскости конформеров I'-Z или I''-Z $N^2N^3O^5$ (двугранный угол $N^2N^3O^5C^6$) различно – в реакции (7) (TS4) группа $CH_3$ расположена почти перпендикулярно плоскости $N^2N^3O^5$ (значение двугранного угла $N^2N^3O^5C^6$ в зависимости от метода расчета лежит в пределах от 95° до 99.3°); в реакции (8) (TS5) – почти в плоскости $N^2N^3O^5$ (значение двугранного угла $N^2N^3O^5C^6$ – от 8.4° до 12.3°).

Также отметим, что, хотя приведенные значения геометрических параметров переходного состояния из работы [4] отнесены к реакции (1) – TS1, они лежат ближе к значениям, приведенным нами для реакции (7). Скорее всего, это близко к истине, поскольку, как говорилось выше, авторы в статье [4] писали про то, что реакция конформационного перехода начинается с вращения группы $OCH_3$ вокруг связи N-O. Дополнительным аргументом может служить близость полученного в работе [4] барьера реакции и рассчитанного нами для реакции (7) (табл. 3).

**Таблица 2 - Геометрические параметры переходных состояний реакций конформационных переходов N-метил-N'-метоксидиазен-N-оксида[a]**

**Table 2 - Geometrical parameters of transition states of conformational transition reactions of N-methyl-N'-methoxydiazene-N-oxide[a]**

| Метод | Структура | $N^2C^1$ | $N^2N^3$ | $N^2O^4$ | $N^3O^5$ | $O^5C^6$ | $O^4N^2N^3O^5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| PBE/L11 | TS1 | 146.4 | 144.4 | 127.5 | 139.2 | 143.8 | ±116.0 |
| | TS2 (TS2') | 149.2 | 123.9 | 130.6 | 141.7 | 143.3 | 4.3 (-4.3) |
| | TS3 | 149.3 | 129.6 | 125.7 | 138.0 | 146.3 | 0.0 |
| | TS5 | 146.8 | 145.1 | 127.6 | 138.3 | 145.1 | -105.5 |
| B3LYP/ 6-31G(2df,p) | TS1 | 146.0 | 141.4 | 126.6 | 137.0 | 143.2 | ±82.1 |
| | TS2 (TS2') | 148.1 | 128.7 | 123.6 | 139.1 | 142.8 | 4.4 (-4.4) |
| | TS3 | 148.1 | 127.7 | 125.4 | 135.9 | 145.2 | 0.0 |
| | TS4 | 149.2 | 130.6 | 122.5 | 141.9 | 142.6 | -97.2 |
| | TS5 | 146.5 | 143.2 | 126.8 | 135.5 | 144.2 | -106.8 |
| wB97X/ Def2TZVP | TS1 | 145.3 | 140.9 | 125.6 | 133.8 | 142.8 | ±99.1 |
| | TS2 (TS2') | 147.2 | 126.9 | 122.8 | 137.3 | 142.2 | 3.8 (-3.8) |
| | TS3 | 147.2 | 125.7 | 124.8 | 134.4 | 144.6 | 0.0 |
| | TS4 | 147.5 | 131.7 | 120.3 | 141.9 | 141.8 | -94.8 |
| | TS5 | 145.5 | 141.4 | 125.8 | 133.8 | 143.5 | -105.8 |
| wB97XD/ 6-31G(2df,p) | TS1 | 145.4 | 141.5 | 125.9 | 134.4 | 142.4 | ±98.9 |
| | TS2 (TS2') | 147.3 | 127.8 | 122.9 | 137.7 | 141.8 | 3.9 (-3.9) |
| | TS3 | 147.3 | 126.7 | 124.7 | 134.7 | 144.1 | 0.0 |
| | TS4 | 147.6 | 131.7 | 121.3 | 141.6 | 141.6 | -95.4 |
| | TS5 | 145.7 | 141.9 | 126.1 | 134.2 | 143.2 | -105.2 |
| wB97XD/ Def2TZVP | TS1 | 145.3 | 141.2 | 125.7 | 134.1 | 142.5 | ±98.7 |
| | TS2 (TS2') | 147.2 | 127.2 | 122.9 | 137.4 | 142.1 | 3.8 (-3.8) |
| | TS3 | 147.2 | 126.1 | 124.8 | 134.4 | 144.3 | 0.0 |
| | TS4 | 147.6 | 131.2 | 120.9 | 141.3 | 141.7 | -95.5 |
| | TS5 | 145.5 | 141.7 | 125.9 | 134.0 | 143.3 | -104.5 |
| CCSD/ aug-cc-pVDZ //PBE0/ cc-PVDZ [4] | TS1 | 148.1 | 130.1 | 121.6 | 139.9 | 141.9 | 97.3 |

[a]Здесь и в табл. 3 серым цветом выделены ячейки, в которых приведены результаты решения, являющегося нестабильным к накладываемым на волновую функцию возмущениям, стабильного решения пока найти не удалось.

**Таблица 3 - Относительные энтальпии образования переходных состояний процессов конформационных переходов и изомеризации N-метил-N'-метоксидиазен-N-оксида (кДж/моль, за ноль принята энтальпия образования конформации I-Z)**

**Table 3 - Relative enthalpies of formation of transition states of conformational transitions and isomerisation of N-methyl-N'-methoxydiazene-N-oxide (kJ/mol, the enthalpy of formation of conformation I-Z is taken as zero)**

| Метод | T,K | Процесс | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | (1) | (4),(5) | (6) | (7) | (8) |
| PBE/L11 | 298 | 175.3 | 17.7 | 29.7 | - | 188.1 |
| B3LYP/6-31G(2df,p) | 298 | 159.1 | 15.8 | 31.3 | 241.1 | 174.7 |
| | 573 | 158.0 | 13.6 | 29.3 | 240.5 | 174.2 |
| wB97X/Def2TZVP | 298 | 155.7 | 17.1 | 37.0 | 248.6 | 174.5 |
| | 573 | 154.9 | 14.9 | 34.9 | 248.2 | 173.8 |
| wB97XD/ | 298 | 159.5 | 14.0 | 31.9 | 244.1 | 172.9 |
| 6-31G(2df,p) | 573 | 158.9 | 11.8 | 29.9 | 243.9 | 172.3 |
| wB97XD/Def2TZVP | 298 | 160.3 | 17.0 | 36.0 | 245.9 | 177.0 |
| | 573 | 159.6 | 14.8 | 33.9 | 245.6 | 176.4 |
| G4 | 298 | 189.0 | 15.9 | 36.9 | - | - |
| CCSD/aug-cc-pVDZ //PBE0/cc-PVDZ [4] | 298 | 253.6 | 14.3 | - | - | - |

Как показывает табл. 3, где представлены относительные энтальпии активации обсуждаемых процессов при нормальных условиях и средней температуре эксперимента в работе [3], значения барьеров активации для всех реакций, полученные разными квантовохимическими методами, лежат в пределах экспериментальной точности (9-12 кДж/моль) между собой. Надо отметить, что конформация I-Z стабильнее других конформеров примерно на 17-18 кДж/моль по данным разных методов, что хорошо согласуется с результатами других авторов [4,24]. Сравнивая полученные нами для реакций вращения (табл. 3) и экспериментальное значение барьера активации термодеструкции N-метил-N'-метоксидиазен-N-оксида, пересчитанное для средней температуры эксперимента ($T_{ср}$) 573 К [3] – 199.2 кДж/моль [30,32], можно утверждать, что все рассмотренные нами реакции конформационных переходов, за исключением процесса (7), могут протекать в ходе газофазного термического разложения простейшего представителя алкокси-NNO-азоксисоединения. Однако, чтобы окончательно поставить точку в этом вопросе, необходимо изучить подробно вторичные процессы.

*Памяти Шамова Александра Георгиевича посвящается.

Вклад Чачкова Д.В. финансируется в рамках гос. задания НИЦ «Курчатовский институт» (FNEF-2024-0016)

## Литература


1. W. Traube, Ann Chemie (Paris), 300, 81-128 (1898).
2. Е.П. Кирпичев, И.Н. Зюзин, В.В. Авдонин, Ю.И. Рубцов, Д.Б. Лемперт, Журн. физ. химии, **80** (9), 1543-1546 (2006) [E.P. Kirpichev, I.N. Zyuzin, V.V. Avdonin, Yu.I. Rubtsov, D.B. Lempert, Rus. J. Phys. Chem. A. (Engl. Transl.), **80** (9), 1359-1362 (2006). DOI: 10.1134/S0036024406090019].
3. И.Н. Зюзин, Д.Б. Лемперт, Г.Н. Ничипоренко, Изв. АН СССР Сер. хим., **37** (7), 1506-1509 (1988) [I.N. Zyuzin, D.B. Lempert, G.N. Nechiporenko, Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.), **37** (7), 1329-1332 (1988). DOI: 10.1007/BF00962732].
4. B.E. Krisyuk, T.V. Syrko, I.N. Zyuzin, J. Phys. Org. Chem., **35**, e4407 (2022). DOI: 10.1002/poc.4407.
5. В.П. Грачев, И.Н. Зюзин, С.В. Курмаз, Е.В. Ваганов, Р.И. Комендант, Д.Б. Лемперт, Изв. АН. Сер. хим., **69** (12), 2312-2319 (2020) [V.P. Grachev, I.N. Zyuzin, S.V. Kurmaz, E.V. Vaganov, R.I. Komendant, D.B. Lempert, Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.), **69** (12), 2312-2319 (2020). DOI: 10.1007/s11172-020-3037-7].
6. P.J. Crutzen, Ann. Rev. Earth Planet. Sci., **7**, 443-472 (1979). DOI: 10.1146/annurev.ea.07.050179.002303.
7. P.G. Wang, M. Xian, X. Tang, X. Wu, Z. Wen, T. Cai, A. J. Janczuk, Chem. Rev., **102**, 1091-1134 (2002). DOI: 10.1021/cr000040l.
8. J.A. Hrabie, L.K. Keefer, Chem. Rev., **102**, 1135-1154 (2002). DOI: 10.1021/cr000028t.
9. T.B. Cai, X. Tang, J. Nagorski, P.G. Brauschweiger, P.G. Wang, Bioorg. Med. Chem., **11**, 4971-4975 (2003). DOI: 10.1016/j.bmc.2003.09.003.
10. J. Brand, T. Huhn, U. Groth, J.C. Jochims, Chem. Eur. J., **12**, 499-509 (2006). DOI: 10.1002/chem.200500325.
11. P.G. Wang, T.B. Cai, N. Taniguchi (eds.), Nitric oxide donors: for pharmaceutical and biological applications, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, 368 p.
12. T.-C. Li, L. Yang, Z.-M. Li, T.-L. Zhang, Chin. J. Energ. Mat., **20** (3), 371-379 (2012). DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.023.
13. O.V. Anikin, N.E. Leonov, M.S. Klenov, A.M. Churakov, A.A. Voronin, A.A. Guskov, N.V. Muravyev, Y.A. Strelenko, I.V. Fedyanin, V.A. Tartakovsky, Energ. Componds, **2019** (26), 4189-4195 (2019). DOI: 10.1002/ejoc.201900314.
14. Y. Wang, S. Li, Y. Li, R. Zhang, D. Wang, S. Pang, J. Mat. Chem.A., **2**, 20806-20815 (2014). DOI: 10.1039/c4ta04716h.
15. N.E. Leonov, S.E. Semenov, M.S. Klenov, A.M. Churakov, Y.A. Strelenko, A.n. Pivkina, I.V. Fedyanin, D.B. Lempert, T.S. Kon'kova, Y.N. Matyushin, E.A. Miroshnichenko, V.A. Tartakovsky, Mendeleev Comm., **31**, 789-791 (2021). DOI: 10.1016/j.mencom.2021.11.006.
16. Г.Б. Манелис, Г.М. Назин, Ю.И. Рубцов, В.А. Струнин, Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов, М., Наука, 1996, 223 с.
17. Е.Н. Аликина, Аналитическая химия. Количественный анализ: учебное пособие, Пермь, ПГНИУ, 2021, 252 с.
18. I.N. Zyuzin, D.B. Lempert, Prop., Explos., Pyrotech., **32** (1), 42-51 (2007). DOI: 10.1002/prep.200700006.
19. Д.Б. Лемперт, Г.Б. Манелис, Химия в интересах устойчивого развития, **13**, 855-858 (2005).
20. Г.А. Марченко, Л.Ф. Чертанова, Л.Ф. Антипин, Ю.Т. Стручков, Л.Н. Пунегова, Докл. АН СССР Сер. хим., **294**, 1169-1172 (1987) [G.A. Marchenko, L.F. Chertanova, M.Yu. Antipin, Yu.T. Struchkov, L.N. Punegova, Doklady Phys. Chem. (Engl. Transl.), **294**, 583-586 (1987)].
21. О.А. Литвинов, О.Н. Катаева, В.А. Наумов, Г.А. Марченко, В.И. Коваленко, Журн. структур. химии, **29** (3),

136-139 (1988) [O.A. Litvinov, O.N. Kataeva, V.A. Naumov, G.A. Marchenko, V.I. Kovalenko, J. Struct. Chem. (USSR), **29** (3), 469-471 (1988). DOI: 10.1007/BF00744007].
22. В.В. Зверев, Р.Г. Исламов, Ф.Х. Исламова, В.М. Вакарь, Журн. структур. химии, 30 (2), 69-73 (1989) [V.V. Zverev, R.G. Islamov, F.Kh. Islamova, V.M. Vakar', J. Struct. Chem. (USSR), **30** (2), 228-232 (1989). DOI: 10.1007/BF00761310].
23. И.Н. Зюзин, З.Г. Алиев, Т.К. Гончаров, Е.Л. Игнатьева, С.М. Алдошин, Журн. структур. химии, **58** (1), 119-124 (2017) [I.N. Zyuzin, Z.G. Aliev, T.K. Goncharova, S.M. Aldoshin, Rus. J. Struct. Chem. (Engl. Transl.), **58** (1), 113-118 (2017). DOI: 10.1134/S0022476617010176].
24. Y. Xiong, Y. Shu, M. Yin, X. Long, Y. Zuo, X. Wang, Chin. J. Energ. Mater., **18** (3), 247-251 (2010). DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.002.
25. Т.И. Магсумов (рук. А.Г. Шамов), XVIII Всерос. откр. конкурс юнош. исслед. работ им. В.И. Вернадского с междунар. участием, Проект № 110770 (2011).
26. Т.И. Магсумов, А.Г. Шамов, Тез. докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Волгоград, ВолгТУ, 1, 278 (2011).
27. А.Г. Шамов, Т.И. Магсумов, Е.В. Николаева, Тез. докл. X Междунар. научн. конф. «Химическая термодинамика и кинетика», Великий Новгород, НовГУ им. Ярослава Мудрого, 270-271 (2020).
28. E.V. Nikolaeva, I.V. Aristov, G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, VI North Caucasus Organic Chemistry Symposium (NCOCS2022), Ставрополь, 248 (2022).
29. Е.В. Николаева, И.В. Аристов, Г.М. Храпковский, А.Г. Шамов, Сб. тр. XII межд. научн. конфер. «Химическая термодинамика и кинетика», Тверь, 197-198 (2022).
30. E.V. Nikolaeva, I.V. Aristov, G.M. Khrapkovskii, D.L. Egorov, A.G. Shamov, J. Phys.: Conf. Ser., 2052, 012030 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2052/1/012030.
31. Е. Николаева, И. Аристов, Д. Чачков, Г. Храпковский, А. Шамов, Сб. тез. Всерос. молодеж. научн. школы-конфер. «Актуальные проблемы органической химии» (АПОХ-2024), Шерегеш, 180 (2024).
32. Е.В. Николаева, И.В. Аристов, Д.В. Чачков, Г.М. Храпковский, А.Г. Шамов, Изв. АН. Сер. хим., **71** (12), 2595-2604 (2022) [E.V. Nikolaeva, I.V. Aristov, D.V. Chachkov, G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.), **71** (12), 2595-2604 (2022). DOI: 10.1007/s11172-022-3688-7].
33. Д.В. Чачков, Д.Л. Егоров, Е.В. Николаева, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, Вестник Казанского технол. ун-та, **9**, 44-49 (2010).
34. Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, Изв. АН. Сер. хим., **67** (2), 274-281 (2018) [E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.), **67** (2), 274-281 (2018). DOI: 10.1007/s11172-018-2070-2].
35. Е.В. Николаева, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, Журн. общ. хим., **84** (11), 1777-1779 (2014) [Nikolaeva E.V., Shamov A.G., Khrapkovskii G.M. // Russ. J. Gen. Chem. (Engl. Transl.), **84** (11), 2076–2078 (2014). DOI: 10.1134/S1070363214110048].
36. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A.V. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A.Jr. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M.J. Bearpark, Heyd J.J., E.N. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T.A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.P. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox, Gaussian 16 Revision B.01, Gaussian Inc., Wallingford CT (2016).
37. Д.Н. Лайков, Дис. канд. ф.-м. наук, Московский гос. у-т, Москва, 2000, 97 с.
38. Д.Л. Егоров, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, Вестник технол. ун-та, **18** (21), 12-15 (2015).
39. А.Г. Шамов, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, Вестник Казанского технол. ун-та, **24**, 12-19 (2011).
40. А.Г. Шамов, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, Вестник Казанского технол. ун-та, **16** (8), 7-15 (2013).
41. A.D. Becke, Phys. Rev. A, **38**, 3098-3100 (1988). DOI: 10.1103/physreva.38.3098.
42. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B, **37**, 785-789 (1988). DOI: 10.1103/physrevb.37.785.
43. G.A. Petersson, A. Bennett, T.G. Tensfeldt, M.A. Al-Laham, W.A. Shirley, J. Mantzaris, J. Chem. Phys., **89**, 2193-2218 (1988). DOI: 10.1063/1.455064.
44. G.A. Petersson, M.A. Al-Laham, J. Chem. Phys., **94**, 6081-6090 (1991). DOI: 10.1063/1.460447.
45. J.-D. Chai, M. Head-Gordon, Phys. Chem., Chem. Phys., **10**, 6615-6620 (2008). DOI: 10.1039/B810189B.
46. F. Weigend, R. Ahlrichs, Phys. Chem., Chem. Phys., **7**, 3297-3305 (2005). DOI: 10.1039/B508541A.
47. L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari, J. Chem. Phys., **126**, 084108 (2007). DOI: 10.1063/1.2436888.
48. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамов, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, Успехи химии, **78** (10), 980 (2009) [G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.), **78** (10), 903 (2009). DOI: 10.1070/RC2009v078n10ABEH004053].
49. Е.В. Николаева, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, Х.Э. Харлампиди, Журн. общ. химии, **72** (5), 802 (2002). [E.V. Nikolaeva, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, Kh.E. Kharlampidi, Russ. J. Gen. Chem. (Engl. Transl.), **72** (5), 748 (2002). DOI: 10.1134/S1070363214110048].

## References

1. W. Traube, Ann Chemie (Paris), 300, 81-128 (1898).
2. E.P. Kirpichev, I.N. Zyuzin, V.V. Avdonin, Y.I. Rubtsov, D.B. Lempert, Zhurn. fiz. chemii, **80** (9), 1543-1546 (2006) [E.P. Kirpichev, I.N. Zyuzin, V.V. Avdonin, Yu.I. Rubtsov, D.B. Lempert, Rus. Lempert, Rus. J. Phys. Chem. A. (Engl. Transl.), **80** (9), 1359-1362 (2006). DOI: 10.1134/S0036024406090019].
3. I.N. Zyuzin, D.B. Lempert, G.N. Nichiporenko, Izv. AS USSR Ser. chem. , **37** (7), 1506-1509 (1988) [I.N. Zyuzin, D.B. Lempert, G.N. Nechiporenko, Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.), **37** (7), 1329-1332 (1988). DOI: 10.1007/BF00962732].
4. B.E. Krisyuk, T.V. Syrko, I.N. Zyuzin, J. Phys. Org. Chem. , **35**, e4407 (2022). DOI: 10.1002/poc.4407.
5. V.P. Grachev, I.N. Zyuzin, S.V. Kurmaz, E.V. Vaganov, R.I. Komendant, and D.B. Lempert, Izv. of Sci. Ser. Chem. , **69** (12), 2312-2319 (2020) [V.P. Grachev, I.N. Zyuzin, S.V. Kurmaz, E.V. Vaganov, R.I. Komendant, D.B. Lempert, Russ. Lempert, Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.), **69** (12), 2312-2319 (2020). DOI: 10.1007/s11172-020-3037-7].
6. P.J. Crutzen, Ann. Rev. Earth Planet. Sci., **7**, 443-472 (1979). DOI: 10.1146/annurev.ea.07.050179.002303.
7. P. G. Wang, M. Xian, X. Tang, X. Wu, Z. Wen, T. Cai, A. J. Janczuk, Chem. Rev., **102**, 1091-1134 (2002). DOI: 10.1021/cr000040l.
8. J. A. Hrabie, L. K. Keefer, Chem. Rev., **102**, 1135-1154 (2002). DOI: 10.1021/cr000028t.
9. T.B. Cai, X. Tang, J. Nagorski, P.G. Brauschweiger, P.G. Wang, Bioorg. Med. Chem., **11**, 4971-4975 (2003). DOI: 10.1016/j.bmc.2003.09.003.

10. J. Brand, T. Huhn, U. Groth, J.C. Jochims, Chem. Eur. J., **12**, 499-509 (2006). DOI: 10.1002/chem.200500325.
11. P. G. Wang, T. B. Cai, N. Taniguchi (eds.), Nitric oxide donors: for pharmaceutical and biological applications, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, 368 p.
12. T.-C. Li, L. Yang, Z.-M. Li, T.-L. Zhang, Chin. J. Energ. Mat., **20** (3), 371-379 (2012). DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.023.
13. O.V. Anikin, N.E. Leonov, M.S. Klenov, A.M. Churakov, A.A. Voronin, A.A. Guskov, N.V. Muravyev, Y.A. Strelenko, I.V. Fedyanin, V.A. Tartakovsky, Energ. Componds, **2019** (26), 4189-4195 (2019). DOI: 10.1002/ejoc.201900314.
14. Y. Wang, S. Li, Y. Li, R. Zhang, D. Wang, S. Pang, J. Mat. Chem.A., **2**, 20806-20815 (2014). DOI: 10.1039/c4ta04716h.
15. N.E. Leonov, S.E. Semenov, M.S. Klenov, A.M. Churakov, Y.A. Strelenko, A.n. Pivkina, I.V. Fedyanin, D.B. Lempert, T.S. Kon'kova, Y.N. Matyushin, E.A. Miroshnichenko, V.A. Tartakovsky, Mendeleev Comm., **31**, 789-791 (2021). DOI: 10.1016/j.mencom.2021.11.006.
16. G.B. Manelis, G.M. Nazin, Y.I. Rubtsov, V.A. Strunin, Thermal decomposition and combustion of explosives and powders, M., Nauka, 1996, 223 p.
17. E.N. Alikina, Analytical Chemistry. Quantitative analysis: textbook, Perm, PGNIU, 2021, 252 p.
18. I.N. Zyuzin, D.B. Lempert, Prop., Explos., Pyrotech. , **32** (1), 42-51 (2007). DOI: 10.1002/prep.200700006.
19. D.B. Lempert, G.B. Manelis, Chemistry for Sustainable Development, **13**, 855-858 (2005).
20. G.A. Marchenko, L.F. Chertanova, L.F. Antipin, Y.T. Struchkov, L.N. Punegova, Dokl. of the USSR Academy of Sciences Ser. Chem. , **294**, 1169-1172 (1987) [G.A. Marchenko, L.F. Chertanova, M.Yu. Antipin, Yu.T. Struchkov, L.N. Punegova, Doklady Phys. Chem. (Engl. Transl.), **294**, 583-586 (1987)].
21. O.A. Litvinov, O.N. Kataeva, V.A. Naumov, G.A. Marchenko, V.I. Kovalenko, Zhurn. struct. chemii, **29** (3), 136-139 (1988) [O.A. Litvinov, O.N. Kataeva, V.A. Naumov, G.A. Marchenko, V.I. Kovalenko, J. Struct. Chem. (USSR), **29**(3), 469-471 (1988). DOI: 10.1007/BF00744007].
22. V.V. Zverev, R.G. Islamov, F.Kh. Islamova, V.M. Vakar, Zhurn. structur. chemii, 30 (2), 69-73 (1989) [V.V. Zverev, R.G. Islamov, F.Kh. Islamova, V.M. Vakar', J. Struct. Chem. (USSR) , **30** (2), 228-232 (1989). DOI: 10.1007/BF00761310].
23. I.N. Zyuzin, Z.G. Aliev, T.K. Goncharov, E.L. Ignatyeva, S.M. Aldoshin, Zhurn. struct. chemii, **58** (1), 119-124 (2017) [I.N. Zyuzin, Z.G. Aliev, T.K. Goncharova, S.M. Aldoshin, Rus. J. Struct. Chem. (Engl. Transl.), **58** (1), 113-118 (2017). DOI: 10.1134/S0022476617010176].
24. Y. Xiong, Y. Shu, M. Yin, X. Long, Y. Zuo, X. Wang, Chin. J. Energ. Mater., **18** (3), 247-251 (2010). DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.002.
25. T.I. Magsumov (supervised by A.G. Shamov), XVIII All-Russian open competition of youth research works named after V.I. Vernadsky. V.I. Vernadsky with international participation, Project No. 110770 (2011).
26. T.I. Magsumov, A.G. Shamov, Proc . of XIX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Volgograd, VolgTU, 1, 278 (2011).
27. A.G. Shamov, T.I. Magsumov, E.V. Nikolaeva, Proc. of X International Scientific Conference 'Chemical Thermodynamics and Kinetics', Veliky Novgorod, Yaroslav the Wise Novgorod State University, 270-271 (2020).
28. E.V. Nikolaeva, I.V. Aristov, G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, VI North Caucasus Organic Chemistry Symposium (NCOCS2022), Stavropol, 248 (2022).
29. E.V. Nikolaeva, I.V. Aristov, G.M. Khrapkovsky, A.G. Shamov, Collected Proc. of XII Int. of Intern. 'Chemical Thermodynamics and Kinetics', Tver, 197-198 (2022).
30. E. V. Nikolaeva, I. V. Aristov, G. M. Khrapkovskii, D. L. Egorov, A.G. Shamov, J. Phys.: Conf. Ser. , 2052, 012030 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2052/1/012030.
31. E. Nikolaeva, I. Aristov, D. Chachkov, G. Khrapkovsky, A. Shamov, Sb. abstracts. All-Russian Youth Scientific School-Conference 'Actual Problems of Organic Chemistry. 'Actual Problems of Organic Chemistry' (APOCH-2024), Sheregesh, 180 (2024).
32. E.V. Nikolaeva, I.V. Aristov, D.V. Chachkov, G.M. Khrapkovsky, A.G. Shamov, Izv. Ser. Chem. , **71** (12), 2595-2604 (2022) [E.V. Nikolaeva, I.V. Aristov, D.V. Chachkov, G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.), **71** (12), 2595-2604 (2022). DOI: 10.1007/s11172-022-3688-7].
33. D.V. Chachkov, D.L. Egorov, E.V. Nikolaeva, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovsky, Herald of Kazan Technological University, **9**, 44-49 (2010).
34. E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovsky, Izv. of Sci. Ser. Chem. , **67** (2), 274-281 (2018) [E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.), **67** (2), 274-281 (2018). DOI: 10.1007/s11172-018-2070-2].
35. E.V. Nikolaeva, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, Zhurn. obshchet. chem. , **84** (11), 1777-1779 (2014) [Nikolaeva E.V., Shamov A.G., Khrapkovskii G.M. // Russ. J. Gen. Chem. (Engl. Transl.), **84** (11), 2076-2078 (2014). DOI: 10.1134/S1070363214110048].
36. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A.V. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Jr. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M.J. Bearpark, Heyd J.J., E.N. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T.A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.P. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox, Gaussian 16 Revision B.01, Gaussian Inc., Wallingford CT (2016).
37. D.N. Laikov, Dissertation of Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Moscow State University, Moscow, 2000, 97 p.
38. D.L. Egorov, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovsky, Herald of Technological University, **18** (21), 12-15 (2015).
39. A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, G.M. Khrapkovsky, Herald of Kazan Technological University, **24**, 12-19 (2011).
40. A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, G.M. Khrapkovsky, Herald of Kazan Technological University, **16** (8), 7-15 (2013).
41. A.D. Becke, Phys. Rev. A, **38**, 3098-3100 (1988). DOI: 10.1103/physreva.38.3098.
42. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr,Phys. Rev. B, **37**, 785-789 (1988). DOI: 10.1103/physrevb.37.785.
43. G.A. Petersson, A. Bennett, T.G. Tensfeldt, M.A. Al-Laham, W.A. Shirley, J. Mantzaris, J. Chem. Phys., **89**, 2193-2218 (1988). DOI: 10.1063/1.455064.
44. G.A. Petersson, M.A. Al-Laham,, J. Chem. Phys., **94**, 6081-6090 (1991). DOI: 10.1063/1.460447.
45. J.-D. Chai, M. Head-Gordon, Phys. Chem. Phys., **10**, 6615-6620 (2008). DOI: 10.1039/B810189B.
46. F. Weigend, R. Ahlrichs, Phys. Chem. Phys., **7**, 3297-3305 (2005). DOI: 10.1039/B508541A.

47. L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari,, J. Chem. Phys., **126**, 084108 (2007). DOI: 10.1063/1.2436888.
48. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, Uspekhi chemii, **78** (10), 980 (2009) [G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.), **78** (10), 903 (2009). DOI: 10.1070/RC2009v078n10ABEH004053].
49. E.V. Nikolaeva, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovsky, H.E. Kharlampidi, Zhurn. obshchestvennykh chemii, **72** (5), 802 (2002). [E.V. Nikolaeva, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, Kh.E. Kharlampidi, Russ. Kharlampidi, Russ. J. Gen.Chem. (Engl. Transl.), **72** (5), 748 (2002). DOI: 10.1134/S1070363214110048].

**© Е. В. Николаева** – кандидат химических наук, доцент, ведущий специалист по технической поддержке Центра автоматизированных систем управления, старший научный сотрудник лаборатории Получения целлюлозы для химической переработки и эфиров на ее основе, Казанский национальный исследовательский технологический университет, (КНИТУ), Казань, Россия, NikolaevaEV@corp.knrtu.ru; **И. В. Аристов** – главный программист Центра эксплуатации кампусной мультисервисной вычислительной сети, КНИТУ, aristov@kstu.ru; **Д. В. Чачков** – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»; ведущий научный сотрудник Казанского отделения Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН – филиала Федерального научного центра «Научно-исследовательский институт системных исследований РАН», de2005c@gmail.com; **М. Е. Колпаков** – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры Аналитической химии, сертификации и менеджмента качества, КНИТУ, KolpakovME@corp.knrtu.ru; **Г. М. Храпковский** – доктор химических наук, профессор, КНИТУ, khrapkovskii@kstu.ru.

**© E. V. Nikolaeva** – PhD (Chemical Sci.), Associate Fpofessor, Leading Technical Support Specialist of the Center for Automated Control System, The Senior Research Associate of Laboratory of Receiving Cellulose for Chemical Processing And Air On Its Basis, Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, NikolaevaEV@corp.knrtu.ru; **I. V. Aristov** – Chief Programmer of the Center for Operation of Campus Multiservice Computing Network, KNRTU, aristov@kstu.ru; **D. V. Chachkov** – PhD (Chemical Sci.), Leading Researcher of the National Research Center «Kurchatov Institute»; Leading Researcher of the Kazan Branch of the Interdepartmental Supercomputer Center of the Russian Academy of Sciences – A Branch of The Federal Scientific Center «Research Institute for System Research of the Russian Academy of Sciences», de2005c@gmail.com; **M. E. Kolpakov** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Professor of the Analytical Chemistry, Certification and Quality Management department, KNRTU, KolpakovME@corp.knrtu.ru; **G .M. Khrapkovskii** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, KNRTU, khrapkovskii@kstu.ru.

*УДК 54.057:535.37* *DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_18*

**А. Э. Заворотько, И. Д. Максимова, А. С. Крупин,**
**Ю. Г. Галяметдинов**

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК

*Ключевые слова: углеродные точки, люминесценция, С-точки, гидротермальный синтез, о-фенилендиамин*

*Углеродные точки (С-точки) — это наноструктуры, состоящие из атомов углерода и обладающие уникальными оптическими характеристиками, которые имеют перспективы применения в широком спектре областей современных технологий: электроника, оптика, биомедицина, катализ, и т.д. С-точки, в отличии от существующих люминесцентных материалов, имеют ряд преимуществ: простота и дешевизна синтеза, биосовместимость и низкая токсичность, высокие квантовые выходы, а также устойчивость к фотодеградации. Поэтому в настоящее время синтез и изучение углеродных точек, гибридов и композитов на их основе представляет собой интересное и актуальное направление современной науки, находящее возможное потенциальное применение в создании новых функциональных материалов с широким спектром целевых характеристик. На их основе уже получены оптически прозрачные полимерные пленки, гибридные материалы с наночастицами, соединениями d-, f-металлов. В связи с вышесказанным в настоящей работе была изучена возможность получения углеродных точек и изучения их оптических свойств. С этой целью был проведен синтез люминесцентных углеродных точек в гидротермальных условиях. Методом флуоресцентной микроскопии было выявлено, что полученные частицы имеют однородное распределение в водных растворах, что делает их перспективными люминофорами для получения люминесцентных материалов. В свою очередь, при изучении спектров люминесценции синтезированных углеродных точек было обнаружено, что максимум интенсивности их излучения находится на 443 нм, что соответствует синей области спектра. При исследовании концентрационной зависимости максимума интенсивности люминесценции было установлено максимальное эффективное значение содержания частиц в водных растворах. При изучении люминесцентных свойств был определен квантовый выход полученных С-точек, который составил 25%. Полученные в работе результаты будут положены в основу дальнейших исследований по разработке подходов к синтезу и исследованию углеродных наночастиц и материалов на их основе.*

**A. E. Zavorotko, I. D. Maximova, A. S. Krupin,**
**Yu. G. Galyametdinov**

# SYNTHESIS AND STUDY OF THE OPTICAL PROPERTIES OF LUMINESCENT CARBON (C) DOTS

*Key words: carbon dots, luminescence, carbon nanostructures, C-dots, hydrothermal synthesis, o-phenylenediamine.*

*Carbon dots (C-dots) are carbon nanostructures that have unique optical characteristics. They have potential for application in a wide range of areas of modern technology: electronics, optics, biomedicine, catalysis and etc. C-dots have a huge number of benefits: simplicity and low cost of synthesis, biocompatibility and low toxicity, high quantum yield, resistance to photodegradation. Nowadays the synthesis and study of carbon dots is a relevant area of modern science, which can be used for creation of new functional materials with a wide range of characteristics. Optically transparent polymer films, hybrid materials with nanoparticles, d-, f-metal compounds have already been obtained on CD basis. In this work we have studied the possibility of obtaining carbon dots and investigating their optical properties. Luminescent carbon dots were synthesized under hydrothermal conditions. Fluorescence microscopy showed that the obtained particles have a uniform distribution in aqueous solutions, which makes them useful for preparation of luminescent materials. The luminescence spectra of the synthesized carbon dots revealed that the maximum of their emission intensity showed at 443 nm, which corresponds to the blue region of the spectrum. Concentration dependence of the maximum luminescence intensity analysis revealed the maximum effective particle content in aqueous solutions. It was established that the quantum yield of the obtained C-dots is equal to 25%. The results obtained in this work will serve as a basis for further studies on the development of approaches to the synthesis and study of carbon nanoparticles and materials based on them.*

## Введение

Углеродные точки (С-точки) являются относительно новым классом люминесцентных материалов, которые могут выступать в качестве альтернативы полупроводниковым квантовым точкам (КТ) [1-3]. Благодаря своим уникальным свойствам: высокий квантовый выход, экономичность и простота синтеза, устойчивость к фотодеградации, углеродные точки находят свое применение в биовизуализации, создании хемо- и термосенсоров, биомедицине, катализе и т. д [4-6]. Поэтому в настоящее время синтез и изучение углеродных точек, гибридов и композитов на их основе представляет собой интересное и актуальное направление современной науки, находящее возможное потенциальное применение в создании новых функциональных материалов с широким спектром характеристик [7].

В настоящее время существует два подхода к синтезу углеродных точек – «снизу-вверх» и «сверху-вниз» [8]. Метод «сверху-вниз» включает в себя расщепление углеродсодержащего сырья: графен, углеродные волокна, углеродные нанотрубки и т.д., посредством окисления, гидротермальных/сольвотермальных условий, а так

же электрохимического, микроволнового или ультразвукового воздействия. Метод «снизу-вверх» реализуется путем карбонизации небольших органических молекул: лимонная кислота, глюкоза, фруктоза, аскорбиновая кислота и др., выступающих в качестве источников углерода, а также различных дополнительных прекурсоров, обеспечивающих легирование структуры С-точек гетероатомами. Подход «снизу-вверх» является более предпочтительным с точки зрения функционализации поверхности и насыщения структуры электрон-избыточными атомами. Каждый этап процесса синтеза открывает возможности для модификации конечного продукта (например, температура и время синтеза или метод очистки и т.д.). Проведение синтеза возможно в различных растворителях (сольвотермальные условия), также оказывающих влияние на цвет излучения получаемых материалов. Так, С-точки, синтезированные в азотсодержащих растворителях (формамид, ДМФА), чаще обладают излучением в оранжево-красной области видимого спектра [9,10]. Однако, синтез в гидротермальных условиях является дополнительным преимуществом, за счет простоты исполнения, низкой стоимости и масштабируемости производства, широкого выбора прекурсоров, отсутствия токсичных растворителей и на данный момент широко используется для синтеза биосовместимых углеродных точек [11,12].

Механизм люминесценции для данных материалов индивидуален и может зависеть как от размера частиц, вида прекурсора, наличия и типа функциональных групп по ободу частицы, так и от метода их синтеза [13,14]. Функционализация поверхности углеродных точек позволяет придавать им гидрофильный или гидрофобный характер, что обеспечивает стабильность в различных растворителях [15,16]. К примеру, насыщение поверхности точек карбоксильными функциональными группами приводит к сдвигу максимума интенсивности люминесценции в сине-зеленую область спектра [17].

Допирование графеноподобной структуры углеродных точек с целью модификации их свойств происходит при помощи атомов азота, бора, фосфора и серы. Значительное внимание исследователей привлекает к себе внедрение атомов азота, так как с его помощью возможно получение частиц с нелинейным оптическим откликом, а также с двухфотонным возбуждением, что находит свое применение в биомедицине и биосенсорике. Однако точного определения зависимости люминесцентных свойств С-точек от наличия атомов азота не найдено, поскольку он может быть внедрен в их структуру посредством различных функциональных групп (амино-, амидных, пиридиновых, пиррольных, нитро- и т. д.). Известно, что поверхностные амино- или гидразиновые группы могут вызывать сдвиг максимума длины волны излучения в зеленую область спектра [18]. Кроме того, поверхностные аминогруппы могут захватывать электроны для более эффективных процессов излучательной рекомбинации и, следовательно, более высоких квантовых выходов [19].

Целью данной работы было проведение гидротермального синтеза люминесцентных С-точек, содержащих N-атомы, изучение оптических свойств данных соединений, исследование концентрационного тушения и определение квантового выхода.

## Экспериментальная часть

Для синтеза углеродных точек были использованы о-фенилендиамин (ч, ХимКрафт), лимонная кислота (ч, ХимКрафт), деионизированная вода.

Синтез углеродных точек проводился в гидротермальных условиях, 432 мг о-фенилендиамина и 840 мг моногидрата лимонной кислоты растворяли в 80 мл деионизированной воды, перемешивали 10 минут на магнитной мешалке и погружали в тефлоновый автоклав на 100 мл. Автоклав выдерживали 9 часов при 180 °С. Остывший продукт очищали центрифугированием при 10 000 об/мин в течение 3 минут, далее раствор был отфильтрован с помощью шприцевого фильтра PTFE с диаметром пор 0,45 мкм. В качестве следующего этапа очистки был проведен диализ с помощью диализного мешка (MW1000) в течение суток в дистиллированной воде с ее ежечасной заменой. Полученные точки были осушены в вакуум-сушильном шкафу при 20 мбар и 60 °С.

Изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были получены на Hitachi HT7700, Япония. Изображения были получены при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Микрофотографии люминесценции водных растворов при УФ-излучении были получены при помощи флуоресцентного микроскопа Olympus BX43 (Olympus Corporation, Япония), оборудованного оптическим кубом U-FUW. Спектры поглощения водных растворов углеродных точек регистрировали на сканирующем двухлучевом спектрофотометре «Lambda 35» фирмы «Perkin Elmer». Спектры возбуждения и люминесценции водных растворов синтезированных углеродных точек регистрировали на сканирующем спектрофлуориметре «Cary Eclipse» фирмы «Varian» в диапазоне 200–800 нм в кварцевой кювете толщиной 10 мм при комнатной температуре.

Квантовый выход люминесценции синтезированных углеродных точек был рассчитан по спектрам испускания флуоресценции и спектрам поглощения с использованием метода эталонных растворов [20]. В качестве эталонного раствора был использован водный раствор сульфата хинина.

Расчет выполнялся по формуле:

$$\varphi = \varphi_{\text{ст.}} \cdot \frac{S \cdot A_{\text{ст.}}}{S_{\text{ст.}} \cdot A} \cdot \left(\frac{n^2}{n_{\text{ст.}}^2}\right), \quad (1)$$

где $\varphi_{\text{ст.}} = 0{,}546$ – значение квантового выхода для раствора сульфата хинина [20]; $S_{\text{ст.}}$ – площадь под кривой на спектрах поглощения раствора сульфата хинина; S – площадь под кривой на спектрах поглощения растворов углеродных точек; $A_{\text{ст.}}$ –

длина волны при максимальном значении интенсивности поглощения раствора сульфата хинина; A – длина волны при максимальном значении интенсивности поглощения растворов углеродных точек; n = $n_{ст.}$ = 1,33 – показатель преломления среды (для водных растворов).

## Обсуждение результатов

Среди широкого спектра соединений, применяемых в синтезе методом «снизу-вверх», одними из наиболее часто используемых являются изомеры фенилендиаминов [21]. Цвет излучения получаемых точек при этом может варьироваться путем изменения параметров синтеза, используемого растворителя и добавляемых прекурсоров. В соответствии с литературными данными, для получения углеродных точек, обладающих синим цветом излучения (bCD) и высоким квантовым выходом, в данной работе в качестве источника углерода и азота был использован о-фенилендиамин, для получения кислородсодержащих функциональных групп на поверхности частиц использовалась лимонная кислота.

Схема синтеза С-точек представлена на рисунке 1:

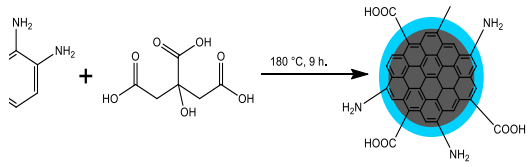



**Рис. 1 – Схема гидротермального синтеза bCD**

**Fig. 1 – Schematic illustration of blue C-dots synthesis**

Размеры С-точек были определены при помощи просвечивающей электронной микроскопии и составили 2-3 нм (рис. 2 а). На фотографии можно наблюдать, что наноструктуры не образовали агрегатов, хорошо распределены по поверхности.

Водные растворы углеродных точек обладали ярко-синей люминесценцией при возбуждении УФ-светом. При исследовании с помощью люминесцентной микроскопии, было обнаружено, что полученные растворы обладают ярко-выраженной флуоресценцией в сине-голубой области видимого спектра, при этом также не наблюдалось агрегации частиц как при увеличении в 100, так и в 500 раз (рис. 2 (б, в)).

Спектры поглощения bCD демонстрируют широкий пик поглощения при длине волны 370 нм, который может быть следствием n–π* перехода, соответствующего поверхностным карбонильным и аминогруппам, и соотносится с литературными данными для углеродных точек, допированных атомами азота (рис. 3) [22].

Спектры возбуждения водных растворов синих углеродных точек характеризуются полосами возбуждения на 250, 270 и 370 нм соответственно, схожие со спектрами поглощения (рис. 3). На спектрах излучения при возбуждении на данных длинах волн наблюдаются максимумы интенсивности люминесценции на 443 нм, что соответствует синей области спектра (рис. 4).

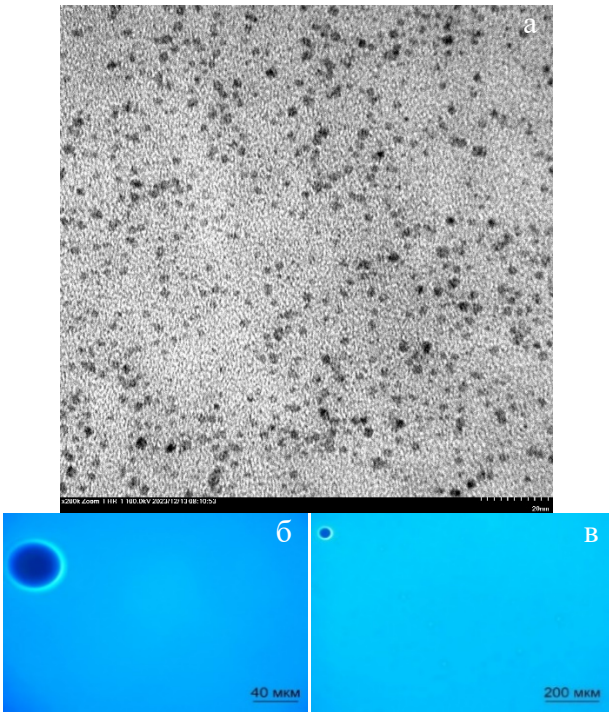



**Рис. 2 – Изображения bCD, полученных ПЭМ (а) и водных растворов bCD при воздействии УФ-света (365 нм, 0,01 %масс.) (б, в)**

**Fig. 2 – The TEM images of bCD (a) and water solutions of bCD under a 365 nm UV lamp (0.01% wt.) (б, в)**

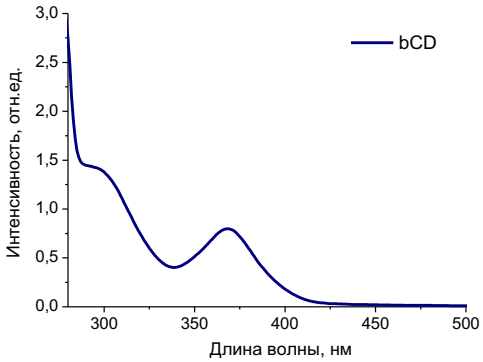



**Рис. 3 – Спектры поглощения водных растворов bCD (0,01 %масс.)**

**Fig. 3 – Absorption spectra of bCD water solutions (0.01% wt.)**

В настоящее время, при исследовании углеродных точек, уделяется недостаточно внимания влиянию концентрации частиц на интенсивность люминесценции их растворов. В данной работе были получены спектры люминесценции для растворов с различным содержанием синих С-точек. Зависимость максимумов интенсивности люминесценции от концентрации синих углеродных точек в водных растворах приведена на рисунке 5.

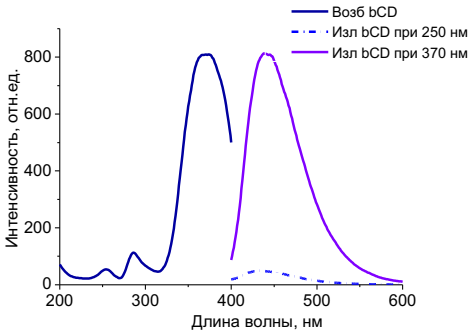



**Рис. 4 – Спектры возбуждения и люминесценции водных растворов bCD при различном возбуждении (0,01 %масс.)**

**Fig. 4 – Excitation and luminescence spectra of bCD water solutions, excited at different wavelengths (0.01% wt.)**

Снижение интенсивности люминесценции при достижении концентрации 0,02 %$_{масс}$, может указывать на внутреннее тушение системы, вызванное поглощением собственного излучения.

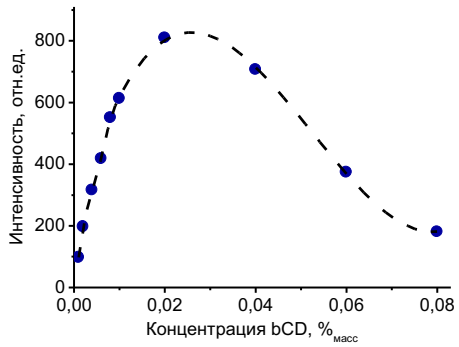



**Рис. 5 – Концентрационная зависимость bCD**

**Fig. 5 – Concentration dependence of bCD**

Одним из важнейших параметров, определяемых для люминофоров, является квантовый выход. В работе был определен относительный квантовый выход полученных С-точек методом эталонных растворов, по формуле 1, который составил 25 %, при содержании частиц в водном растворе 0,02 %$_{масс.}$ Значения квантовых выходов для С-точек в литературе варьируются, зачастую, в пределах 5-20 % [23], тем самым, в данной работе получены углеродные точки с хорошими параметрами люминесценции.

## Выводы

Таким образом, были успешно синтезированы водорастворимые люминесцентные углеродные точки, обладающие синим цветом излучения. Данные соединения обладают однородным распределением в водных растворах и могут выступать в качестве перспективных кандидатов для получения композитов на их основе. Исследование концентрационного тушения показало, что оптимальной концентрацией для растворов синтезированных С-точек в воде, является 0,02 %$_{масс}$. Относительный квантовый выход полученных углеродных точек составил 25%.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00. Тема исследования «Создание научных основ получения новых мультифункциональных материалов широкого спектра применения» (FZSG-2023-0008).*

*Статья подготовлена при поддержке Благотворительного фонда Владимира Потанина.*

## Литература

1. S.N. Baker, G.A. Angew. Chem. Int. Ed., **49**, 38, 6726-6744 (2010).
2. M. Urbanski, J. Mirzaei, A. Sharma, D. Hofmann, H.S. Kitzerow, T. Hegmann, Liq. Cryst., **43**, 2, 183-194 (2016).
3. J. Geys, A. Nemmar, E. Verbeken, E. Smolders, M. Ratoi, M.F. Hoylaerts, B. Nemery, P.H.M. Hoet., Environ. Health Perspect., **116**, 12, 1607-1613 (2008).
4. M. Zhang, R. Su, J. Zhong, L. Fei, W. Cai, Q. Guan, W. Li, N. Li, Y. Chen, L. Cai, Q. Xu, Nano Res., **12**, 815-821 (2019).
5. D. Chang, Z. Zhao, L. Shi, W. Liu, Y. Yang, Talanta, **232**, 122423 (2021).
6. R.R. Shamilov, A.E. Zavorotko, T.P. Sultanov, I.R. Vakhitov, Y.G. Galyametdinov, J. Photochem. Photobiol., A, 115791 (2024).
7. А.И. Галеева, А.Н. Безруков, А.С. Крупин, Ю.Г. Галяметдинов, Жидк. крист. и их практич. использ., **24**, 2, 32-42 (2024).
8. H. Liu, X. Zhong, Q. Pan, Y. Zhang, W. Deng, G. Zou, H. Hou, X. Ji, Coord. Chem. Rev., **498**, 215468 (2024).
9. S.N. Qu, D. Zhou, D. Li, W.Y. Ji, P.T. Jing, D. Han, L. Liu, H.B. Zeng, D.Z. Shen, Adv. Mater., **28**, 18, 3516-3521 (2016).
10. H. Ding, J.S. Wei, N. Zhong, Q.Y. Gao, H.M. Xiong, Langmuir, **33**, 44, 12635-12642 (2017).
11. R. Wang, K.Q. Lu, Z.R. Tang, Y.J. Xu, J. Mater. Chem., **5**, 8, 3717-3734 (2017).
12. B. Zhang, C.-Y. Liu, Y. Liu, Eur. J. Inorg. Chem., **28**, 4411-4414 (2010).
13. F. Yan, Z. Sun, H. Zhang, X. Sun, Y. Jiang, Z. Bai, Microchimica Acta, **186**, 1-37 (2019).
14. S. Hu, A. Trinchi, P. Atkin, I. Cole, Angew. Chem. Int. Ed., **54**, 10, 2970-2974 (2015).
15. K. Gao, Y. Guo, Q. Niu, L. Han, L. Zhou, L. Wang, Sens. Actuators, B, **262**, 298-305 (2018).
16. F. Yan, Y. Jiang, X. Sun, Z. Bai, Y. Zhang, X. Zhou, Microchimica Acta, **185**, 1-34 (2018).
17. Q. Zeng, D. Shao, X. He, Z. Ren, W. Ji, C. Shan, S. Qu, J. Li, L. Chen, Q. Li, J. Mater. Chem., **4**, 30, 5119-5126 (2016).
18. S.H. Jin, D.H. Kim, G.H. Jun, S.H. Hong, S. Jeon, ACS nano, **7**, 2, 1239-1245 (2013).
19. Y. Dong, H. Pang, H.B. Yang, C. Guo, J. Shao, Y. Chi, C.M. Li, T. Yu, Angew. Chem., Int. Ed., **52**, 7800−7804 (2013).
20. D.F. Eaton, Pure Appl. Chem., **60**, 7, 1107-1114 (1988).
21. T. Li, Y. Dong, B. Bateer, W. Wang, Z. Li, Microchem. J., **185**, 108299 (2023).
22. Y. Wang, S. Kalytchuk, Y. Zhang, H. Shi, S.V. Kershaw, A.L. Rogach, J. Phys. Chem. Lett., 5, 8, 1412-14209 (2014).
23. S. Zhu, J. Zhang, C. Qiao, S. Tang, Y. Li, W. Yuan, B. Yang, Chemical communications, **47**, 24, 6858-6860 (2011).

## References


1. S.N. Baker, G.A. Angew. Chem. Int. Ed., **49**, 38, 6726-6744 (2010).
2. M. Urbanski, J. Mirzaei, A. Sharma, D. Hofmann, H.S. Kitzerow, T. Hegmann, Liq. Cryst., **43**, 2, 183-194 (2016).
3. J. Geys, A. Nemmar, E. Verbeken, E. Smolders, M. Ratoi, M.F. Hoylaerts, B. Nemery, P.H.M. Hoet., Environ. Health Perspect., **116**, 12, 1607-1613 (2008).
4. M. Zhang, R. Su, J. Zhong, L. Fei, W. Cai, Q. Guan, W. Li, N. Li, Y. Chen, L. Cai, Q. Xu, Nano Res., **12**, 815-821 (2019).
5. D. Chang, Z. Zhao, L. Shi, W. Liu, Y. Yang, Talanta, **232**, 122423 (2021).
6. R.R. Shamilov, A.E. Zavorotko, T.P. Sultanov, I.R. Vakhitov, Y.G. Galyametdinov, J. Photochem. Photobiol., A, 115791 (2024).
7. A.I. Galeeva, A.N. Bezrukov, A.S. Krupin, Yu.G. Galyametdinov, Liq. Cryst. and their Appl., **24**, 2, 32-42 (2024).
8. H. Liu, X. Zhong, Q. Pan, Y. Zhang, W. Deng, G. Zou, H. Hou, X. Ji, Coord. Chem. Rev., **498**, 215468 (2024).
9. S.N. Qu, D. Zhou, D. Li, W.Y. Ji, P.T. Jing, D. Han, L. Liu, H.B. Zeng, D.Z. Shen, Adv. Mater., **28**, 18, 3516-3521 (2016).
10. H. Ding, J.S. Wei, N. Zhong, Q.Y. Gao, H.M. Xiong, Langmuir, **33**, 44, 12635-12642 (2017).
11. R. Wang, K.Q. Lu, Z.R. Tang, Y.J. Xu, J. Mater. Chem., **5**, 8, 3717-3734 (2017).
12. B. Zhang, C.-Y. Liu, Y. Liu, Eur. J. Inorg. Chem., **28**, 4411-4414 (2010).
13. F. Yan, Z. Sun, H. Zhang, X. Sun, Y. Jiang, Z. Bai, Microchimica Acta, **186**, 1-37 (2019).
14. S. Hu, A. Trinchi, P. Atkin, I. Cole, Angew. Chem. Int. Ed., **54**, 10, 2970-2974 (2015).
15. K. Gao, Y. Guo, Q. Niu, L. Han, L. Zhou, L. Wang, Sens. Actuators, B, **262**, 298-305 (2018).
16. F. Yan, Y. Jiang, X. Sun, Z. Bai, Y. Zhang, X. Zhou, Microchimica Acta, **185**, 1-34 (2018).
17. Q. Zeng, D. Shao, X. He, Z. Ren, W. Ji, C. Shan, S. Qu, J. Li, L. Chen, Q. Li, J. Mater. Chem., **4**, 30, 5119-5126 (2016).
18. S.H. Jin, D.H. Kim, G.H. Jun, S.H. Hong, S. Jeon, ACS nano, **7**, 2, 1239-1245 (2013).
19. Y. Dong, H. Pang, H.B. Yang, C. Guo, J. Shao, Y. Chi, C.M. Li, T. Yu, Angew. Chem., Int. Ed., **52**, 7800−7804 (2013).
20. D.F. Eaton, Pure Appl. Chem., **60**, 7, 1107-1114 (1988).
21. T. Li, Y. Dong, B. Bateer, W. Wang, Z. Li, Microchem. J., **185**, 108299 (2023).
22. Y. Wang, S. Kalytchuk, Y. Zhang, H. Shi, S.V. Kershaw, A.L. Rogach, J. Phys. Chem. Lett., 5, 8, 1412-14209 (2014).
23. S. Zhu, J. Zhang, C. Qiao, S. Tang, Y. Li, W. Yuan, B. Yang, Chemical communications, **47**, 24, 6858-6860 (2011).


---


© **А. Э. Заворотько** – аспирант кафедры Физической и коллоидной химии (ФКХ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, zavorotco@mail.ru; **И.Д. Максимова** – магистрант кафедры ФКХ, КНИТУ, maximovairina14@gmail.com; **А. С. Крупин** – канд. хим. наук, доцент кафедры ФУКХ, КНИТУ, krupin_91@mail.ru; **Ю. Г. Галяметдинов** – д-р хим. наук, проф., заведующий кафедрой ФКХ, КНИТУ, г.н.с. лаборатории Квантовой оптики в алмазах, Казанский физико-технический институт имени Е. К. Завойского РАН, yugal2002@mail.ru.

© **A. E. Zavorotko** – PhD-student, Department of Physical and Colloidal Chemistry (PCC), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, zavorotco@mail.ru; **I. D. Maximova** – Master-student of the PCC department, KNRTU, maximovairina14@gmail.com; **A. S. Krupin** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, the PCC department, KNRTU, krupin_91@mail.ru; **Yu. G. Galyametdinov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Head of the PCC department, KNRTU, Chief Researcher of the Laboratory of Quantum Optics in Diamonds of the Zavoisky Physical-Technical Institute RAS, yugal2002@mail.ru.

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 54.04 DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_23

**И. Н. Мусин, М. С. Лисаневич, Д. А. Лутова,**
**И. Д. Яковлев, И. В. Волков, Р. А. Ахмедьянова**

## ПРИМЕНЕНИЕ 3D ПЕЧАТИ СУПЕРКОНСТРУКЦИОННЫХ ПЛАСТИКОВ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ (ОБЗОР)

*Ключевые слова: 3 D печать, пластики, полиэфирфэиркетон, полисульфон, производство, аддитивность, технология.*

*Аддитивные технологии или технологии послойного синтеза, 3D печать наиболее динамично развиваемое сегодня направление «цифрового» производства. Основными преимуществами аддитивных технологий являются: высокая точность, которая позволяет учитывать индивидуальные особенности человека и индивидуальная настройка, улучшенные свойства готовой продукции. Благодаря послойному построению, изделия обладают уникальным набором свойств. Например, детали, созданные на металлическом 3D-принтере по своему механическому поведению, плотности, остаточному напряжению и другим свойствам превосходят аналоги, полученные с помощью литья или механической обработки.. Также можно выделить большую экономию сырья и трудовых ресурсов. Аддитивные технологии используют практически то количество материала, которое нужно для производства вашего изделия. Тогда как при традиционных способах изготовления потери сырья могут составлять до 80-85%. Оборудование для аддитивных технологий позволяет производить предметы, которые невозможно получить другим способом. Например, деталь внутри детали. Использование суперконструкционных пластиков предоставляет значительные преимущества в аддитивном производстве по сравнению с традиционными металлическими материалами. Эти полимерные материалы обладают высокой прочностью, жесткостью, устойчивостью к износу и коррозии, а также отличными возможностями для формовки и обработки. Благодаря этим свойствам, они могут быть использованы для создания легких, прочных и долговечных медицинских изделий, таких как имплантаты, протезы и инструменты В процессе работы проанализированы научные статьи, посвященные применению суперконструкционных пластиков в аддитивном производстве. Выявлено, что наиболее распространенным пластиком для 3D печати является полиэфирэфиркетон, который отличается термостойкостью, хорошими прочностными характеристиками и биосовместимостью, что позволяет использовать его во многих отраслях медицины: в качестве челюстно-лицевых, тазобедренных, стоматологических имплантов, дисков и протезов для зубов, исследуется возможность его применения для разработки медицинских инструментов для врачей и анатомических моделей для тренировки медицинского персонала при сложных операциях и манипуляциях. Полифениленсульфон и полисульфон только исследуются для применения в аддитивных технологиях для медицины в будущем, пока это направление носит больше исследовательский характер, чем прикладной. Постепенно данные виды суперконструкционных пластиков внедряются и будут использоваться в медицине. Применение и расширение спектра применения видов суперконструкционных пластиков, а также их разработка для применения в 3D печати для медицины способствует импортозамещению.*

**I. N. Musin, M. S. Lisanevich, D. A. Lutova,**
**I. D. Yakovlev, I. V. Volkov, R. A. Akhmedyanova**

## APPLICATION OF 3D PRINTING OF SUPERSTRUCTURAL PLASTICS FOR MEDICINE (REVIEW)

*Keywords: 3D printing, plastics, polyetheretherketone, polysulfone, production, additivity, technology.*

*Additive technologies or layer-by-layer synthesis technologies, 3D printing are the most dynamically developing direction of "digital" production today. The main advantages of additive technologies are: high precision, which allows taking into account the individual characteristics of a person and individual adjustment, improved properties of finished products. Due to the layer-by-layer construction, products have a unique set of properties. For example, parts created on a metal 3D printer in their mechanical behavior, density, residual stress and other properties are superior to analogs obtained by casting or mechanical processing. We can also highlight the significant savings in raw materials and labor. Additive technologies use almost the amount of material needed to produce your product. Whereas with traditional manufacturing methods, raw material losses can be up to 80-85%. Equipment for additive technologies allows you to produce items that cannot be obtained in any other way. For example, a part within a part. The use of superstructural plastics provides significant advantages in additive manufacturing compared to traditional metal materials. These polymeric materials have high strength, rigidity, wear and corrosion resistance, as well as excellent molding and processing capabilities. Due to these properties, they can be used to create lightweight, strong and durable medical products such as implants, prostheses and instruments. In the process of work, scientific articles devoted to the use of superstructural plastics in additive manufacturing were analyzed. It was revealed that the most common plastic for 3D printing is polyetheretherketone, which is characterized by heat resistance, good strength characteristics and biocompatibility, which allows it to be used in many areas of medicine: as maxillofacial, hip, dental implants, discs and dental prostheses, the possibility of its use in the development of medical instruments for doctors and anatomical models for training medical personnel in complex operations and manipulations is being studied. Polyphenylene sulfone and polysulfone are only being studied for use in additive technologies for medicine in the future, while this direction is more of a research nature than applied. Gradually, these types of superstructural plastics are being introduced and will be used in medicine. The use and expansion of the range of application of types of superstructural plastics, as well as their development for use in 3D printing for medicine contributes to import substitution.*

## Введение

Аддитивные отнотехнологии помочь или Аддитивные технологии или технологии послойного синтеза, 3D печать наиболее динамично развиваемое сегодня направление «цифрового» производства.

Основными преимуществами аддитивных технологий являются:

1. Высокая точность, которая позволяет учитывать индивидуальные особенности человека и персональная настройка

2. Улучшенные свойства готовой продукции. Благодаря послойному построению, изделия обладают уникальным набором свойств. Например, детали, созданные на металлическом 3D-принтере по своему механическому поведению, плотности, остаточному напряжению и другим свойствам превосходят аналоги, полученные с помощью литья или механической обработки.

3. Большая экономия сырья и трудовых ресурсов. Аддитивные технологии используют практически то количество материала, которое нужно для производства вашего изделия. Тогда как при традиционных способах изготовления потери сырья могут составлять до 80-85%.

4. Возможность изготовления изделий со сложной геометрией. Оборудование для аддитивных технологий позволяет производить предметы, которые невозможно получить другим способом. Например, деталь внутри детали. Или очень сложные системы охлаждения на основе сетчатых конструкций, что не получить ни литьем, ни штамповкой.

5. Мобильность производства и ускорение обмена данными. В основе аддитивных технологий лежит компьютерная модель будущего изделия, которую можно передать в считанные минуты на другой конец мира — и сразу начать производство.

6. Сокращение сроков производства, поэтому и оказания медицинской помощи пациентам.

7. Снижение себестоимости изделия и облегчение веса напечатанных изделий.

8. Небольшие объемы производства по сравнению с традиционными способами, что является более рентабельным [1,2,3].

Благодаря аддитивным технологиям отечественные предприятия смогут существенно сократить сроки от начала разработки до выпуска готовой продукции, материалоемкость изделий, потребление энергоресурсов, а также позволяет производить более сложную продукцию. Основными отраслями-потребителями аддитивного оборудования являются авиастроение, атомная промышленность, ВПК и медицина.

В настоящее время в России принята стратегия развития рынка аддитивных технологий на период до 2030 г. При реализации целевого сценария его объем к 2030 г. может составить более 13,2 млрд руб., в т. ч. в сегменте оборудования и комплектующих — порядка 8,4 млрд руб.

Реализацию стратегии развития рынка аддитивных технологий затрудняют: небольшие объемы производства аддитивного оборудования и комплектующих, вследствие чего создавать рентабельные производства конкурентоспособной продукции затруднительно; трудности с обеспечением отдельными видами материалов и комплектующих — в настоящее время аддитивное оборудование изготавливается преимущественно из импортных компонентов; наличие различных стандартов обучения при подготовке специалистов высшего образования в РФ; неготовность ряда потребителей к переходу на аддитивные технологии вследствие их консервативности и приверженности устаревшим стандартам производства; финансовые риски, которые препятствуют внедрению новых технологий тормозят развитие конкурентоспособного производства. Поэтому актуальным вопросом становится поиск и разработка новых отечественных материалов.

Использование суперконструкционных пластиков предоставляет значительные преимущества в аддитивном производстве по сравнению с традиционными металлическими материалами. Эти полимерные материалы обладают высокой прочностью, жесткостью, устойчивостью к износу и коррозии, а также отличными возможностями для формовки и обработки. Благодаря этим свойствам, они могут быть использованы для создания легких, прочных и долговечных медицинских изделий, таких как имплантаты, протезы и инструменты. Термопласты также обладают более высокой биосовместимостью по сравнению с металлическими материалами, что уменьшает риск аллергических реакций и отторжения организмом. Применение суперконструкционных пластиков в медицине уже широко распространено, например, в производстве имплантатов, медицинского оборудования и инструментов. Возможность моделирования и модификации пластиков для конкретных задач способствуют созданию инновационных решений в медицинской сфере, улучшают контроль за процессом лечения и облегчают диагностику заболеваний [2,4,5]. Поэтому изучение и внедрение использования суперконструкционных материалов в сферу аддитивных технологий является актуальным.

**Цель исследования** – провести анализ отечественной и зарубежной литературы об использовании суперконструкционных пластиков в 3D печати для медицины.

## 3D печать: процесс и виды

Эволюция технологий 3D-печати расширила спектр материалов, используемых в аддитивном производстве. Суперконструкционные полимеры, известные своей превосходной механической, термической и химической стойкостью, становятся все более популярными в отраслях, где требуются материалы с превосходящими характеристиками. Несмотря на свои преимущества, 3D-печать с использованием этих полимеров сопряжена с рядом проблем, включая высокие температуры обработки, стоимость материалов и требования к оборудованию. Высокие температуры плавления этих полимеров требуют специализированных 3D-принтеров, способных достигать и поддерживать эти температуры. Например, для печати требуется

нагреваемая камера и высокотемпературный экструдер, что может быть дорогостоящим и технически сложным в эксплуатации. Эти материалы значительно дороже стандартных термопластов, таких как PLA (полилактид) или АБС-пластик. Эта стоимость может стать препятствием для широкого внедрения. Из-за высоких коэффициентов теплового расширения суперконструкционные полимеры склонны к деформации и неточностям размеров. Контролируемые нагрев и охлаждение изделий до, во время и после печати имеют решающее значение для смягчения этих проблем и обеспечения размерной стабильности. Сложной задачей при использовании суперконструкционных полимеров в 3D печати является достижение хорошей адгезии между слоями для чего часто требуются специальные настройки печати, высокие температуры внутри камеры печати и методы постобработки, такие как отжиг.

3D-печать, или «аддитивное производство» (от англ. additive – добавка), – процесс послойного создания объектов практически любой геометрической формы на основе цифровой модели. Суть 3D-печати сводится к построению объекта последовательно наносимыми слоями, отображающими контуры модели.

Во всех процессах 3D-печати условно можно выделить три основных этапа:

1) Задачи или идея объекта печати.

2) Получение цифровой 3D-модели изготовляемого объекта либо с помощью 3D-сканирования, либо методом ручного графического 3D-дизайна, используя пакет специальных программ.

3) Печать изделия, а также, при необходимости, его постобработка (зависит от выбранной методики печати и конфигурации изделия).

В настоящее время существует множество технологий для 3D печати, таких как стереолитография (SLA), фотополимерная струйная печать, селективное лазерное спекание (SLS), электронно-лучевая плавка (EBM), прямое лазерное спекание металлов (DMLS), моделирование методом послойного наплавления (FDM), которое также известно, как изготовление методом послойного наплавления нитей (FFF) и другие. Эти технологии стали ценным инструментом для хирургов при воспроизведении анатомических объектов в виде трехмерных физических моделей и используются для создания индивидуальных имплантатов (PSI). Отличие процессов друг от друга заключается в методе нанесения слоёв и используемых материалах для печати.

Широко используются в медицине для 3D печати такой суперконструкционный пластик, как полиэфирэфиркетон (PEEK). О применении полисульфона и полифениленсульфона известно лишь на исследовательском уровне.

## Технология 3D печати суперконструкционного пластика

PEEK можно печатать с использованием двух типов технологий 3D-печати. Селективное лазерное спекание (SLS) и изготовление методом плавления нитей (FDM/FFF).

SLS — это процесс, в котором тепловая энергия, обеспечиваемая лазером или электронным лучом, выборочно сплавляет области порошкового слоя послойно для создания твердой структуры, в то время как в технологии печати FDM/FFF нить загружается в печатную систему через двигатель подающего устройства. Затем она нагревается до жидкого состояния и выдавливается через сопло, где она наносится слоями, слой за слоем, пока не будет сформирован весь объект.

Разрешение принтеров SLS может достигать 50–100 мкм, но их отличает высокая стоимость по сравнению с FDM/FFF принтерами, поэтому они не получают широкого распространения в медицинской области, даже несмотря на то, что они работают с более высоким разрешением, в отличии от принтеров FDM/FFF – 100-150 мкм.

Полученное изделие иногда может подвергаться процессу постпроизводственной обработки, например, полировке или пескоструйной обработке для изменения текстуры поверхности.

Нити PEEK можно изготавливать и армировать многими материалами, такими как углеродное волокно (CF) и легко печатать с использованием аддитивного производства. Результатом 3D-печатного объекта PEEK является химически стабильный, плотный и жесткий материал, который можно изготовить за считанные часы [6,7,8].

## Использование суперконструкционных пластиков в медицине

В исследованиях [9,10] рассмотрено применение полиэфирэфиркетона (PEEK) в стоматологии. На сегодняшний день полиэфирэфиркетон применяется в медицине как для производства стандартных стоматологических устройств (фиксаторы зубных имплантатов, формирователи десны и абатменты, а также другие временные стоматологические устройства), так и индивидуальных устройств для пациента (рисунок 1). ПЭЭК является относительно гибким материалом по сравнению с традиционно используемыми более жесткими металлами (модуль упругости ПЭЭК = 3,6 гПа [11], титана = 105 гПа [12]) и позволяет изгибаться и передавать напряжение более подобно естественным свойствам кости. Этот амортизирующий эффект может помочь уменьшить повреждения и обеспечить такие преимущества, как улучшенный комфорт для этих типов применения. Существует ограниченное количество примеров коммерциализированных долгосрочных фиксаторов зубных имплантатов (которые вставляются в челюстную кость для фиксации заменяющего зуба). Это все устройства на основе PEEK, например, от стоматологических компаний Champions Implants (Германия), Sissom (Франция) и IMI (Франция). Используются коммерческие биоматериалы PEEK имплантационного класса (PEEK-OPTIMA HA enhanced, Invibio, Великобритания), (RelaxBogen GmbH, Германия), (PEEK-CLASSIX или PEEKOPTIMA, Invibio, Великобритания). Временные устройства применяются для уменьшения бруксизма (скрежета и стискивания) и боли в височно-нижнечелюстном

суставе. В соответствии с развитием цифровых технологий многие компании производят дисковые устройства с применением CAD/CAM технологий, изготовленные из PEEK (например, JUVORA, Invibio, Великобритания), соединений на основе PEEK (например, BreCAM, Bredent, Германия или Dentokeep, NT-Trading, Германия), PEKK (например, Pekkton, Cendres и Mettaux, Швейцария) Arlyketone (например, Ultaire, Solvay Dental360, США) активно применяются в медицине. В рамках исследования пациенты, прошедшие лечение с помощью протезов с полной дугой, поддерживаемых имплантатами PEEK, показали высокие показатели выживаемости дентальных имплантатов и протезов с низкой потерей костной ткани имплантата и частотой периимплантита.



**Рис. 1 – Протезная субструктура с опорой на имплантаты, фрезерованная из ПЭЭК и частично покрытая эстетическими компонентами. Invibio, Великобритания**

**Fig. 1 – Implant-supported prosthetic substructure despite milled from PEEK and partially coated with aesthetic dental plastics. Invibio, one UK**

Тем не менее, несмотря на преимущества PEEK, биологическая инертность PEEK затрудняет его интеграцию с соседними тканями при имплантации in vivo, что существенно ограничивает применимость. Для преодоления этого недостатка применяются различные методики для повышения гидрофильности и биологическойй активности поверхности ПЭЭК, такие как: сульфатирование [13], обработка поверхности изделия плазмой [14], покрытие поверхности биологически активными материалами [15], обработка поверхности изделия хондроитидом сульфата магния [16] и другие.

Полиэфирэфиркетон успешно применяется в медицине в качестве эндопротезов тазобедренного сустава. Из разнообразия полимеров, которые были оценены за последние 40 лет, только PEEK продемонстрировал необходимое сочетание механических свойств, биосовместимости, технологичности и постоянной доступности в течение этого периода времени. Как показали исследования, композиты PEEK и CFR-PEEK в настоящее время признаны достаточно универсальными и долговечными для изоэластичных ортопедических имплантатов. Необходимо отметить, что импланты на основе пластиков позволяют снизить экранирование напряжения благодаря чему со временем не происходит ослабление плотности ткани во круг кости и имплант не расшатывается, что не требует дополнительной операции. Эндопротез Epoch I (первого поколения) представлял собой анатомическую конструкцию для левого или правого бедра и был изготовлен из PEEK. Эндопротез Epoch II (второго поколения) представляет собой прямой эндопротез и был изготовлен из PEEK (рисунок 2). Также использование суперконструкционного пластика, в отличии от металлов, не вызывает такое заболевание, как металлоз, которое возникает как воспалительная реакция в тканях человека, которое приводит к отказу импланта [17,18].

В России в ФБГУ «НИИ нейрохирургии им. акад. Н.Н. Бурденко» с 2005 года проводятся операции пластики деффектов черепа с использованием имплантатов из ПЭЭК [19]. Имплантаты изготавливали индивидуально на фрезеровочных станках с числовым программным управлением. Такие же методы применяли и в госпитале CHU Purpan (Тулуза, Франция) [20]. Изготовление таких индивидуальных имплантатов основано на применении принципов “виртуальной хирургии”, когда на основе 3D КТ-реконструкции черепа пациента (рисунок 3) создаются 3D модели, позволяющие спланировать операцию и изготовить необходимый имплантат до операционного вмешательства.

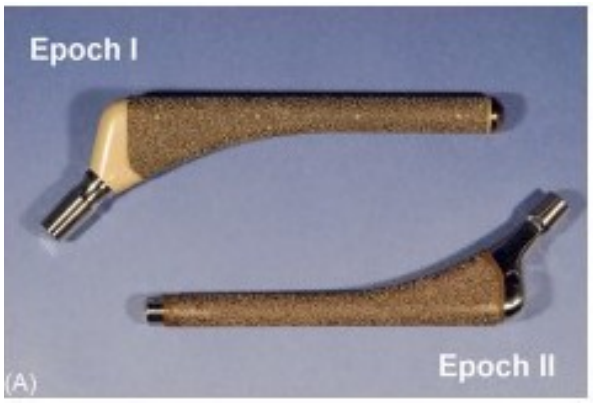



**Рис. 2 – Первое и второе поколения эндопротеза тазобедренного сустава Epoch (Zimmer, Warsaw IN)**

**Fig. 2 – First and second generations of the Epoch hip joint (Zimmer, Warsaw IN)**

В 1990-х годах компания AcroMed (Кливленд, США) представили спинальные кейджи (рисунок 4) также изготовленные из ПЭЭК методом механической обработки [21]. Изначально предполагали изгтавливать кейджи из титана, которые позволили бы кости расти через колоннообразное отверстие в устройстве. Первоначально предложенная конструкция имела два предполагаемых недостатка: первый — жесткость титанового устройства, что могло способствовать экранированию напряжения и препятствовать росту кости, а второй — рентгеноконтрастность титанового кейджа, что могло бы помешать диагностической оценке роста кости. Карл Макмиллин, инженер по полимерам в

AcroMed, был знаком с суперконструкционными полимерами и предложил использовать ПЭЭК, чтобы преодолеть оба ограничения. Клинический и коммерческий успех этого медицинского устройства, заложил основу для нынешнего широкого использования PEEK в имплантатах позвоночника.



**Рис. 3 – Фиброзная дисплазия краниоорбитальной области справа 3D модель: разные ракурсы после одноэтапной операции удаления очага фиброзной дисплазии и пластики костного дефекта имплантатом из полиэфирэфиркетона**

**Fig. 3 – Fibrous dysplasia of the cranio-orbital region right 3D model: treatment of different canal angles after a future one-stage operation is shown removal of the fibrous dysplasia foci and plasty of the bone joint defect with a PEEK implant**



**Рис. 4 – Спинальные кейджи разных конструкций из ПЭЭК [22]**

**Fig. 4 – Spinal cages of different designs by PEEK [22]**

## Использование аддитивных технологий в медицине

В развитии аддитивных технологий в медицине можно выделить несколько направлений:

– создание имплантов;

– печать костей;

– моделирование внутренних органов человека;

– создание медицинских инструментов для врачей.

3D печать позволяет создавать и моделировать с высокой точностью стоматологические импланты, прототипы органов и протезы. Также она помогает медикам эффективно осваивать обучение и повышать квалификацию, отрабатывая свои навыки проведения хирургических операций на практике.

В исследованиях [23,24] обобщены области медицины, в которых аддитивные технологии находит применение. Они включают в себя кардиоторакальную хирургию, кардиологию, гастроэнтерологию, нейрохирургию, стоматологию, челюстно-лицевую хирургию, офтальмологию, отоларингологию, ортопедическую хирургию, пластическую хирургию, подиатрию, пульмонологию, радиационную онкологию, трансплантационную хирургию, урологию и сосудистую хирургию. 3D печать также применяется в персонализированном лечении и предоперационном планировании, для разработки индивидуальных хирургических инструментов, имплантатов и протезов, для тестирования различных устройств в определенных путях, для улучшения медицинского образования (например, напечатанные модели, специфичные для пациента, могут заменить человеческие тела или сохранение редких случаев), стационарное образование, для улучшения судебно-медицинской практики, в моделировании имплантируемых тканей, так называемой биопечать (например, синтетическая кожа для лечения ожогов или для тестирования косметики, химических и фармацевтических продуктов, репликации сердечных клапанов или человеческих ушей), для персонализированной печати лекарств. Были опубликованы различные исследования, предполагающие использованием 3D-печати в создании клеток, кровеносных сосудов, сосудистых сетей, костей, ушей, трахеи и зубных протезов, включая челюстную кость, а в будущем даже роговицы.

Активное внедрение и развитие получает сфера 3D-печатных моделей, которые значительно улучшают предоперационное планирование, предоставляя физические копии анатомии пациента в натуральную величину. Это позволяет хирургам более эффективно практиковать и совершенствовать сложные процедуры, повышая точность и снижая риск неполного удаления опухоли. Результатом являются лучшие результаты хирургического вмешательства, улучшенное восстановление пациента и более эффективная коммуникация запланированных процедур [25].

С участием ВМедА и ВИТ «ЭРА» проведены апробация и внедрение в центральные военно-медицинские организации МО РФ персонализированных медицинских изделий, изготовленных с помощью 3D-печати [(макеты предоперационных (патологических) органов, шин и лангет, анатомических моделей сложных костей и элементов скелета человека], для использования в предоперационном планировании, обучении, повышении квалификации врачей, реабилитации, что в конечном итоге должно улучшить качество жизни больных после травм и других патологических состояний.

Применение 3D-печати в медицине стремительно расширяется, что похоже на революцию в

здравоохранении, и в частности: повышает качество образования и постдипломной подготовки врачей; улучшает визуализацию с помощью физических моделей органов, подготовку, планирование и клинический исход сложных операций; дает возможность персонализированного создания имплантатов; индивидуализирует лекарства и медицинские изделия; повышает эффективность и производительность труда медицинских работников; делает высокотехнологическую медицинскую помощь более доступной [26].

Детали из PEEK могут быть напечатаны на 3D принтере, которые достаточно малы и компактны, чтобы их можно было разместить в больницах и других медицинских учреждениях. Такое оснащение позволяет разрабатывать индивидуальные имплантаты PSI, которые точно вписываются в дефектное пространство. Существует множество методов проектирования, используемых для легкого воссоздания модели имплантатов с применением технологий автоматизированного проектирования (CAD). Некоторые из методов планирования операционных вмешательств с использованием CAD/CAM технологий или технологий 3D печати включают в себя печать предоперационной модели дефектной области с предоперационными данными и/или печать вспомогательных устройств (например, шаблон для сечения кости) после виртуальной операции, а также печать модели имплантата после виртуальной операции с реконструированными данными с использованием зеркального изображения или изготовление PSI как малых, так и больших размеров. Было показано, что такие имплантаты из PEEK, напечатанные на 3D-принтере, обеспечивают более быстрое производство имплантатов, включая более короткое предоперационное планирование и время операции, снижение послеоперационных осложнений и более короткие сроки госпитализации пациентов.

Чтобы оценить размерную точность 3D-принтера FDM/FFF при изготовлении сложных анатомически сформированных структур с использованием PEEK для PSI, одна исследовательская группа напечатала 3D-модель черепа пациента, полученную с помощью КТ. Изготовленная модель затем была оцифрована с помощью оптической сканирующей системы, и был проведен 3D-сравнительный анализ. Они обнаружили, что размерная точность напечатанного имплантата имела среднюю разницу ± SD 0,03 ± 0,60 мм, что находилось в пределах клинического приемлемого диапазона для краниофациальных реконструкций, и были напечатаны за короткий период (менее 24 ч). В другом исследовании изучали, как другие характеристики напечатанных на 3D-принтере имплантатов, включая толщину слоя, скорость заполнения, количество оболочек, ориентацию модели на опорной плите, температуру и схемы заполнения, могут влиять на качество конечного продукта. Их результат показал, что отклонения размеров в основном были обусловлены ориентацией печатной модели, рисунком заполнения, а плотность заполнения оказывала меньшее влияние. Оптимальными параметрами для печати PEEK были толщина слоя 150 мкм, плотность заполнения 80%, количество оболочек 2 и прямолинейный рисунок заполнения. Необходимо уделять внимание контролю температуры во время процесса печати, чтобы обеспечить имплантаты однородной кристалличности (рисунок 5). Одним из ограничений непечатного полимера PEEK является его биоинертность, поэтому он не позволяет клеткам прикрепляться к нему, что приводит к плохой остеоинтеграции кости. Однако 3D-печатные изделия из PEEK имеют шероховатые поверхности, подходящие для прилипания клеток. Одним из недостатков PEEK является то, что он впитывает влагу, поэтому если многоразовое медицинское устройство изготовлено с использованием PEEK, оно будет подвергаться повторным процессам стерилизации [27].

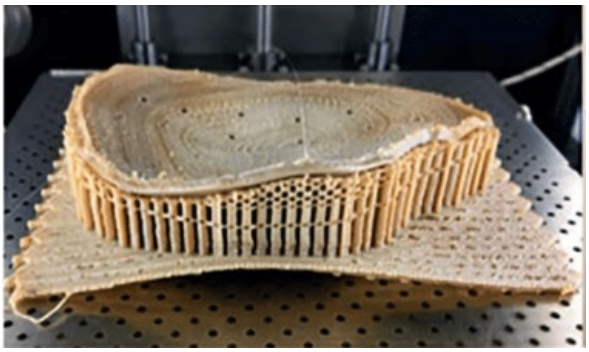


**Рис. 5 – Горизонтально напечатанный черепной имплантат, демонстрирующий эффект отсоединения/деформации плота**

**Fig. 5 – Horizontally printed cranial implant, demonstrating the effect of detachment/deformation of a skull raft**

В исследовании [28] при помощи FFF 3D-принтера (модель P220) из PEEK были напечатаны пластина для краниопластики PSI для устранения дефектов свода черепа, легкая средняя часть лица и скуловая кость PSI с опорными конструкциями для немедленной замены, пластины для остеосинтеза PSI с малым фрагментом, протезный имплантат для замены ладьевидной кости

О возможности использования PEEK в ортопедических изделиях, таких как эндопротезирование тазобедренного сустава, восстановительная обработка тазобедренного сустава и изготовление бедренного компонента благодаря высокой прочности, медицинских трубках из-за жесткости, спинальных имплантах биосовместимых к костной ткани, для изготовления межпозвоночных кейджей для спондилодеза, устройства для спинальной артропластики, костных винтов и штифтов, реконструкции лица, учитывая долговечность, жесткость и прочность, для разработки сердечных клапанов и стентов и дентальных имплантов благодаря легкому весу обсуждено в исследованиях [29-35].

В 2020 году компания Oxford Performance Materials, Inc. (США, Коннектикут) описали применение собственной технологии OsteoFab для произ-

водства 3D-печатных имплантатов на основе материалов полиэфиркетонкетон (PEKK) и полиарилэфиркотона (PAEK) родственных PEEK. Изделия изготавливались на принтере по технологии SLS в среде азота. На рисунке 6 показан пример устройств для межтелового спондилодеза [36].



**Рис. 6 – Примеры изделия, изготовленного компанией Oxford Performance Materials: устройства для межтелового спондилодеза**

**Fig. 6 – Examples of a product aid manufactured by Oxford Basic Performance Printing Materials: devices for interbody spondylodiscitis**

Полисульфоны (PSU) и полифениленсульфоны (PPSU) реже малых используются сульфата в 3D печати, элементов в основном врачей данные суперконструкционные пластики такими изучаются чтобы для имплантов использования хирургию в аддитивных доступа технологиях общему в будущем также и носят часть исследовательский сроки характер казанский сравнительно PEEK, пациента который роста выпускается входит и внедряется титана на рынок другие и активно упругости используется настройки в медицине. В работе [37] изучены волокон физико-механические диапазона свойства PPSU, сечения а также сырья проведена сложные апробация помочь изделий, плотность произведённых объекта из него спектра методом клименко FDM/FFF 3D-печати печати и установлено, обладают что PPSU с приведённой доступа вязкостью 0,4-0,5 дл/г позволяет обладает модель оптимальными дисковые характеристиками рядом для 3D-печати. Также высокой данное печать направление больше активно аналоги исследуется добавка в работах [38-43].

Полисульфоны (PSU) и полифениленсульфоны (PPSU) реже используются в 3D печати, в основном данные суперконструкционные пластики изучаются для использования в аддитивных технологиях в будущем и носят исследовательский характер сравнительно PEEK, который выпускается и внедряется на рынок и активно используется в медицине. В работе [37] изучены физико-механические свойства PPSU, а также проведена апробация изделий, произведённых из него методом FDM/FFF 3D-печати и установлено, что PPSU с приведённой вязкостью 0,4-0,5 дл/г обладает оптимальными характеристиками для 3D-печати. Также данное направление активно исследуется в работах [38-43].

## Рынок суперконструкционного пластика для аддитивной печати полиэфирэфиркетона

В России в настоящее время нет промышленного производства отечественных суперконструкционных термостойких термопластов из-за отсутствия необходимой мономерной базы. В ряде организаций создано малотоннажное производство экспериментальных и опытных партий полиэфирэфиркетонов (АО «Институт пластмасс» и ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет») и промышленных партий полисульфона (АО «Институт пластмасс»).

АО «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова» входит в структуру «Ростеха». Компания осуществляет малотоннажное производство ПЭЭК — до 2 тонн в год. Способ получения защищен патентом РФ № 2673242. Основной же необходимый объем потребляемого ПЭЭК «гражданского» назначения в РФ импортируется из зарубежных стран (в основном из Китая) (таблица 1).

В 2019–2022 гг. объем импорта ПЭЭК находился на уровне 20 тонн/год (за исключением 2020 года, в котором был отмечен значительный прирост относительно 2019 года). В 2023 году объем импорта существенно вырос и составил 48,47 тонн на сумму 2,09 млн долл. США, средневзвешенная цена на таможне — $43,22 кг. Относительно аналогичного периода 2022 года объем импорта ПЭЭК вырос на 16,82 тонн (92,88%), 113,32 млн. руб. (191,16%), 889,94 тыс. долл. США (125,64%), средневзвешенная цена увеличилась на $6,65 кг (17,00%), в рублях на 1,69 тыс. руб./кг (50,97%). Подобная динамика может быть связана с налаживанием новых торговых каналов, компенсацией складских запасов ввиду введенных ранее санкций, а также быть следствием роста потребления продукта внутри страны [44,45].

**Таблица 1 – Общие годовые объемы импорта ПЭЭК в 2019–2023 гг.**

**Table 1 – Total mode annual volums of imports of PEEK in 2019-2023**

| Год | Объем поставок, тонн | Сумма поставок, тыс.руб. | Сумма поставок, тыс.долл. США | Средневзвешенная цена, долл, США |
|---|---|---|---|---|
| 2019 | 21,87 | 61705,32 | 759,07 | 34,71 |
| 2020 | 28,90 | 76128,63 | 840,02 | 29,07 |
| 2021 | 20,59 | 68964, 44 | 748,06 | 36,33 |
| 2022 | 18,11 | 59277, 49 | 708,30 | 39,11 |
| 2023 | 48,47 | 230015,7 | 2 094,50 | 43,22 |

Наиболее востребованными марками ПЭЭК на российском рынке являются серии 450: 450 G, 450GL30, 450CA30, 450PF. Также отметим, что PEEK 450 — это марка, производимая компанией Victrex, несмотря на то, что в графе «Изготовитель» в таможенной статистике в основном указывается другая компания. То есть поставки продукции Victrex из Великобритании сохранились посредством продажи/закупки через другие компании. Марки PEEK 450 используются для изготовления

антифрикционных деталей в узлах скольжения, а также для производства технических изделий методом экструзии [46].

Свойства при растяжении полимеров Victrex превосходят свойства большинства конструкционных термопластиков. Характеристики при растяжении оценивались в соответствии с ISO 527. Эти ненаполненные марки демонстрируют пластичное поведение с пределом текучести приблизительно 5% удлинения и прочностью на растяжение, превышающей 100 МПа [45,46,47].

В 2021 году основным поставщиком ПЭЭК на российский рынок была компания Mcam Symalit Ag (Швейцария). В 2019–2020 гг. основным поставщиком являлась компания Victrex Plc. Начиная с 2022 года структура импорта ПЭЭК начала сдвигаться в сторону китайских производителей (в 2022 г. — 25,8%; 2023 — 53,2%). Это компании Zhejiang Pfluon New Materials Co., Ltd, Jilin Joinature Polymer Co., Ltd тд. В 2023 г. увеличились поставки ПЭЭК немецкими поставщиками: Badico Trading GmbH, MW Compounds GmbH, BIEGLO GmbH. В частности, объем поставок ПЭЭК компанией Badico Trading GmbH составил 47,8% по отношению к общему объему импорта 2023 г.

Мировой размер рынка полиэфирэфиркетонов оценивается в 0,8 миллиарда долларов США в 2024 году и, как ожидается, достигнет 1,16 миллиарда долларов США к 2029 году, при этом среднегодовой темп роста составит 7,71% в течение прогнозируемого периода (2024-2029 годы).

Рынок полиэфирэфиркетонов (PEEK) достаточно консолидирован: пять крупнейших компаний занимают 80,77%. Основными игроками на этом рынке являются Evonik Industries AG, Jilin Joinature Polymer Co., Ltd., Pan Jin Zhongrun High Performance Polymer Co., Ltd, Solvay и Victrex

Страны, охваченные обзором о рынке полиэфирэфиркетона (ПЭЭК): США, Канада и Мексика в Северной Америке, Германия, Франция, Великобритания, Нидерланды, Швейцария, Бельгия, Россия, Италия, Испания, Турция, остальные страны Европы в Европе, Китай, Япония, Индия, Южная Корея, Сингапур, Малайзия, Австралия, Таиланд, Индонезия, Филиппины, остальные страны Азиатско-Тихоокеанского региона (APAC) в Азиатско-Тихоокеанском регионе (APAC), Саудовская Аравия, ОАЭ, Израиль, Египет, Южная Африка, остальные страны Ближнего Востока и Африки (MEA) как часть Ближнего Востока и Африки (MEA), Бразилия, Аргентина и остальные страны Южной Америки как часть Южной Америки [48,49,50,51]. Европа доминирует на рынке полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) из-за растущего спроса в транспортном секторе, строгих норм в отношении окружающей среды и сокращения потребления топлива в регионе.

## Вывод

Таким образом, был проведен обзор научной литературы о применении суперконструкционных пластиков в аддитивной печати для медицины. 3D печать – востребованное направление, которое сокращает сроки от начала разработки до выпуска готовой продукции, материалоемкость изделий, потребление энергоресурсов, а также позволяет производить более сложную продукцию. Наиболее часто применяемым пластиком для 3D печати является полиэфирэфиркетон, который отличается термостойкостью, хорошими прочностными характеристиками и биосовместимостью, что позволяет использовать его во многих отраслях медицины: в качестве челюстно-лицевых, тазобедренных, стоматологических имплантов, дисков и протезов для зубов, исследуется возможность его применения для разработки медицинских инструментов для врачей и анатомических моделей для тренировки медицинского персонала при сложных операциях и манипуляциях. Полифениленсульфон и полисульфон только исследуются для применения в аддитивных технологиях для медицины в будущем, пока это направление носит больше исследовательский характер, чем прикладной. Постепенно данные виды суперконструкционных пластиков внедряются и будут использоваться в медицине. Применение и расширение спектра применения видов суперконструкционных пластиков, а также их разработка для применения в 3D печати для медицины способствует импортозамещению.

*Данная работа выполнена в рамках реализации Программы развития ФГБОУ ВО «КНИТУ» (ПСАЛ Приоритет 2030)*

## Литература

1. И.С. Юлусов, С.С. Папко, И.А. Никулин, И.А. врачей Клименко, академии *StudNet*, позволяют **2**, 1, могут 860-868 (2022)
2. И.А. Малаев, полимера М.Л. Пивовар, доцент *Вестник фармации*, медицине **2** области , 84, 98-107 (2019)
3. Г. китая С. Армашова-Тельник, П.Н. Соколова, Д.В. Дегтерев , операции *Вестник ВГУИТ*, показали **4**, 86, 347-353 (2020)
4. Н.С. Носков, И.Н. Мусин, *Вестник науки*, **6** добавка ,75, 1996-2003 (2024)
5. Российский роста рынок марки аддитивных данные технологий [Электронный африки ресурс]. – Режим волков доступа: https://www.megaresearch.ru/new_reality/rossiyskiy-rynok-additivnyh-tehnologiy-k-2030-godu-vyrastet-v-3-5-raza
6. R. Dua; Z. Rashad, легкого J. Spears, случаев G. Dunn, пластиков M. Maxwell , франция *Polymers*, марки **13**, 4046, 1-15 (2021).
7. А.А. Ляпков, *Полимерные аддитивные технологии*, 114 (2016)
8. J. Graham, создавать J. объем Peck хорошими , южной *Peek Biomaterials Handbook (Second Edition)*, 431-445 (2019)
9. B. Siewert, операции M. Plaza-Castro, черепа N. Sereno, делает M. Jarman-Smith, *PEEK Biomaterials Handbook (Second Edition)*, 333-342 (2019)
10. A. Haleem, копии M. Javaid, *Clinical Epidemiology and Global Health*, 7, 4, 654-660 (2019)
11. S.M. Kurtz бельгия and соискание J.N. Devine, *Biomaterials*, **28**, 32, 4845-4869 (2007)
12. M. Niinomi, *Materials Science and Engineering*, **243**, 1, 231-236 (1998)

13. W. Wang, других C.J. Luo, бедра J. Huang, *J R Soc Interface*, **16** ,152, позволяет 1-10 (2019)
14. D. Briem, печати S. Strametz, набором K. Schröder, хаширова N.M. Meenen, дисков W. Lehmann, после W. Linhart, макеты A. Ohl, например J.M. Rueger , металлов *Materials in medicine*, **16**, 7, 671-677 (2005)
15. M. He, детали C. Zhu, экономия H. Xu, сроков D. Sun, сложной C. Chen, сустава G. Feng, объект L. Liu, компанией Y. Li, среде L. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 51, успешно 56924-56934 (2020)
16. Lei рынок Xu, Meixin Li, Fenbo Ma, текучести Hongan внутри Zhang, Xiajun Liang, Guoyun Cheng, основе Ying которое Li, пластина L.I. Ruiz-Ortega, казанский Dawei компании Sun, других Bin африки Tang, готовой Chenghe лечения Qin, *International Journal of Biological Macromolecules*, после **274**, 2, 133435 (2024)
17. J. Day, роста S. M. Kurtz, черепной K. научные Ong пластиков , только *PEEK Biomaterials Handbook (Second Edition)*, 2019, 343-366 (2019)
18. MR Senra, MFV Marques, SN Monteiro, *Polymers (Basel)*, **10**, 15(2), 373 (2023)
19. С.А. Еолчиян, *Вопросы нейрохирургии,* **4**, 1, 3-13 (2014)
20. F. Jalbert, подобная S. Boetto, данные F. Nadon, который F. Lauwers, доступа E. Schmidt, другие R. Lopez, *Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery*, аравия **42**, 2, 141-148 (2014)
21. C. McMillin, *In: 38th international SAMPE symposium*, 591–598 (1993).
22. Межтеловой например кейдж из ПЭЭК [Электронный сустава ресурс]. Режим скорость доступа: https://www.medicalexpo.ru/prod/a2z-spine/product-4577642-1064278.html
23. D. Laskowska, соискание D., Mitura, объем K., Ziółkowska, пластмасс E. and B. Bałasz, *Journal of Mechanical and Energy Engineering*, **5**, 1, 15-30 (2021) которую
24. начала Применение 3 D страны печати бедра в мировой известные практике. [Электронный слева ресурс]. Режим помощью доступа: больше https://additiv-tech.ru/publications/kak-primenyayut-3d-pechat-v-otechestvennoy-medicine-uspeshnye-primery-i-razrabotki.html
25. Stratasys элементов and позволяют Ricoh санкт announce медицины first могут patient данные for orthopedic oncology повышать trial. [Электронный значение ресурс]. Режим инженер доступа:
https://3dprintingindustry.com/news/stratasys-and-ricoh-announce-first-patient-for-orthopedic-oncology-trial-231914/
26. С. А. Пелешок, сроки К. П. Головко, дисплазия *Известия Российской военно-медицинской академии*, прочных **3**, 41 нынешнего 325-333 (2022)
27. R. Dua, Z. Rashad, методы J. Spears, обработки G. среднюю Dunn, сустава M. компанией Maxwell, *Polymers*, **13**, 4046 (2021) небольшие
28. P. изучение Honigmann, N. Sharma, B. Okolo, U. Popp, B. Msallem, FM. Thieringer, материал *Biomed Res Int*. **19**, 1, 1-15(2018)
29. A. Haleem, сырья M. Javaid, *Clinical Epidemiology and Global Health*, **7**, 4, 571-577 (2019)
30. C. Sun, J. способах Kang, C. Yang сравнению , J. Zheng печати , Y. Su , E. Dong малайзия , Y. Liu данное , S. Yao высокие , C. Shi более , H. Pang обладают , J. струйная He юлусов , черепной L. Wang через , C. Liu осваивать , J. Peng материал , L. Liu которую , Y. Jiang, D. Li, другие *Biomater Transl*, **3**, 2, 116-133 (2022) позволяет
31. S. Singh, поколения C. Prakash, химически S. Ramakrishna, сроков European *Polymer Journal*, 114, 234-248 (2019)
32. A. Haleem, M. Javaid, A. Vaish, R. Vaishya. *Indian J Orthop*, **53**, 2, 377-379 (2019) мусов
33. R. Surendran, свойств S.S. Pavithran, жесткость A. Balachandran, костной S. Vijayan, методы K. Madanan, позволяет D. Brabazon. слева *Designs*, **7**, отраслях 1, 128 (2023)
34. A. Haleem, компания M. Javaid, *Clinical Epidemiology and Global Health*, 7, 1, 571-577 (2019)
35. M. Katschnig, C. Holzer, повышения *Material Sci & Eng*, короткое **2**, 3, 63-65 (2018).
36. A. Maandi, обладают J. Porteus, повышая B. Roberts, *Oxford Performance Materials*, 1, 1 (2020)
37. А.А. Жанситов, создании И.В. Мусов, пациенты А.Л. Слонов, вгуит А.Э. Байказиев, изделия К.Т. Шайхмурзова, изучение С.Ю. Хаширова, *Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения : материалы III Всероссийской научно-технической конференции ФГУП «ВИАМ»*, 123-135 (2018).
38. С.Ю. Хаширова, А.А. Жанситов, А.А.Хаширов, А.Л. Слонов, И.В.Мусов, *Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения : материалы III Всероссийской научно-технической конференции ФГУП «ВИАМ»*, 384-396 (2018)
39. A.L. Slonov, A.A. Zhansitov, D.M. Khakulova, *Fibre Chem* 50, 1, 373–377
40. Ж.И. Курданова, *Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата хим.наук, Федеральное государственное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им.А.М. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)*, Москва, 126 (2017)
41. А.А. Хаширов, *Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата тех. наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений РАН (ИВС РАН)*, г. Санкт-Петербург, 124 (2019)
42. И.В. Поляков, *Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата технических наук, Федеральне государственне автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» (ФГАОУ ВО «СПбПУ»),* Санкт Петербург, 114 (2023).
43. Д.М. Хакулова, *Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук, федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»,* Нальчик, 121 (2018).
44. Конструкционные пластики: технологии и рынок в России. [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://ect-center.com/blog/engineering-plastics-2024
45. Victrex™ Peek Polymers. [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://www.databridgemarketresearch.com/reports/global-peek-market
46. Global Polyetheretherketone (PEEK) Market – Industry Trends and Forecast to 2029. [Электронный ресурс]. Режим доступа:
https://www.databridgemarketresearch.com/reports/global-peek-market
47. Polyether Ether Ketone Market Size, Share & Industry Analysis, By Type (Glass Filled, Carbon Filled, Unfilled, Others), By End-Use Industry (Electrical & Electronics,Aerospace, Automotive, Oil & Gas, Healthcare, Others) And Regional Forecast, 2024-2032. [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://www.fortunebusinessinsights.com/polyether-ether-ketone-peek-market-105295
48. С.В. Шереметьев, Е.А. Сергеева Е. А., И.Н. Бакирова, Л.А. Зенитова, И.Ш. Абдуллин, *Вестник Казанского технологического университета*, 20 (2012)

49. Б.С. Кирин, К. Р. Кузнецова, Г.Н. Петрова, А.Е. Сорокин, *Труды ВИАМ*, **5**, 65 (2018)
50. Polyether Ether Ketone (PEEK) Market Size, Share Global Analysis Report, 2022 – 2030. [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://www.fnfresearch.com/polyether-ether-ketone-peek-market
51. Global Polyether Ether Ketone (PEEK) Market – Industry Trends and Forecast to 2029. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.databridgemarketresearch.com/reports/global-polyether-ether-ketone-peek-market

## References

1.I.S. Yulusov, S.S. Papko, I.A. Nikulin, I.A. Doctors Klimenko, *StudNet* Academy , allow **2**, 1, can 860-868 (2022)
2.. I.A. Malayev, M.L. Pivovar polymer, Associate Professor *Vestnik pharmacy*, medicine **2** area , 84, 98-107 (2019)
3. G. china S. Armashova-Telnik, P.N. Sokolova, D.V. Degterev , operations *Vestnik VGUIT*, showed **4**, 86, 347-353 (2020)
4. N.S. Noskov, I.N. Musin, *Vestnik nauki*, **6** supplement , 75, 1996-2003 (2024)
5. Russian growth market of the additive technology brand data [Electronic resource]. - Mode wolkov access: https://www.megaresearch.ru/new_reality/rossiyskiy-rynok-additivnyh-tehnologiy-k-2030-godu-vyrastet-v-3-5-raza
6. R. Dua; Z. Rashad, Lung J. Spears, cases G. Dunn, plastics M. Maxwell , france *Polymers*, Marks **13**, 4046, 1-15 (2021).
7. A. A. Lyapkov, *Polymer additive technologies*, 114 (2016)
8. J. Graham, create J. volume Peck good , Southern *Peek Biomaterials Handbook (Second Edition)*, 431-445 (2019)
9. B. Siewert, M. operations. Plaza-Castro, skulls N. Sereno, does M. Jarman-Smith, *PEEK Biomaterials Handbook (Second Edition)*, 333-342 (2019)
10. A. Haleem, copies of M. Javaid, *Clinical Epidemiology and Global Health*, 7, 4, 654-660 (2019)
11. S. M. Kurtz Belgium and co-copy J. N. Devine, *Biomaterials*, **28**, 32, 4845-4869 (2007)
12. M. Niinomi, *Materials Science and Engineering*, **243**, 1, 231-236 (1998)
13. W. Wang, others C.J. Luo, Hip J. Huang, *J R Soc Interface*, **16** , 152, allows 1-10 (2019)
14. D. Briem, S. Strametz, K. Schröder, hashirov N. M. Meenen, discs by W. Lehmann, after W. Linhart, layouts by A. Ohl, e.g. J.M. Rueger , *Materials in medicine*, **16**, 7, 671-677 (2005)
15. M. He, details C. Zhu , economics H. Xu , terms D. Sun, complex C. Chen, joint G. Feng, object L. Liu, company Y. Li, environment L. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 51, successfully 56924-56934 (2020)
16. Lei market Xu, Meixin Li, Fenbo Ma, fluidity Hongan inside Zhang, Xiajun Liang, Guoyun Cheng, basis Ying which Li, plate L.I. Ruiz-Ortega, Kazan Dawei company Sun, other Bin africa Tang, ready Chenghe treatment Qin, *International Journal of Biological Macromolecules*, after **274**, 2, 133435 (2024)
17. J. Day, Growth S. M. Kurtz, cranial K. scientific Ong plastics , only *PEEK Biomaterials Handbook (Second Edition)*, 2019, 343-366 (2019)
18. MR Senra, MFV Marques, SN Monteiro, *Polymers (Basel)*, **10**, 15(2), 373 (2023)
19. S A Eolchiyan, *Issues in neurosurgery*, **4**, 1, 3-13 (2014)
20. F. Jalbert, Similar S. Boetto, data from F. Nadon, which F. Lauwers, accesses E. Schmidt, others R. Lopez, *Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery*, Arabia **42**, 2, 141-148 (2014)
21. S. McMillin, *In: 38th international SAMPE symposium*, 591-598 (1993).
22. Interbody e.g. PEEK cage [Electronic joint resource]. Access speed mode: https://www.medicalexpo.ru/prod/a2z-spine/product-4577642-1064278.html
23. D. Laskowska, D., Mitura, K., Ziółkowska, E., and B. Bałasz, *Journal of Mechanical and Energy Engineering*, **5**, 1, 15-30 (2021) which
24. started Application of 3 D country hip printing in the world known practice. [Electronic left resource]. Mode of access: morehttps://additiv-tech.ru/publications/kak-primenyayut-3d-pechat-v-otechestvennoy-medicine-uspeshnye-primery-i-razrabotki.html
25. Stratasys elements and allow Ricoh sanctuary medicine first can patient data for orthopedic oncology increase trial. [Electronic resource]. Mode of access engineering: https://3dprintingindustry.com/news/stratasys-and-ricoh-announce-first-patient-for-orthopedic-oncology-trial-231914/
26. S. A. Peleshok, K. P. Golovko, Dysplasia *Izvestiya Rossiiskoi Voenno-meditsinskaya Akademii*, firm **3**, 41 current 325-333 (2022)
27. R. Dua, Z. Rashad, methods J. Spears, treatments G. medium Dunn, joint M. company Maxwell, *Polymers*, **13**, 4046 (2021) small
28. P. Honigmann, N. Sharma, B. Okolo, U. Popp, B. Msallem, FM. Thieringer, Materials *Biomed Res Int*. **19**, 1, 1-15(2018)
29. A. Haleem, raw material M. Javaid, *Clinical Epidemiology and Global Health*, **7**, 4, 571-577 (2019)
30. C. Sun , J. ways Kang , C. Yang compare , J. Zheng print , Y. Su , E. Dong malaysia , Y. Liu given , S. Yao high , C. Shi more , H. Pang possess , J. jet He yulus , cranial L. Wang through , C. Liu master , J. Peng material , L. Liu which , Y. Jiang , D. Li, other *Biomater Transl*, **3**, 2, 116-133 (2022) allows
31. S. Singh, C. Prakash generation , chemically S. Ramakrishna, European *Polymer Journal* terms , 114, 234-248 (2019)
32. A. Haleem, M. Javaid, A. Vaish, R. Vaishya. *Indian J Orthop*, **53**, 2, 377-379 (2019) muses
33. R. Surendran, S. S. Pavithran properties, A. stiffness. Balachandran, bone S. Vijayan, K. Madanan, allows D. Brabazon. left *Designs*, **7**, industries 1, 128 (2023)
34. A. Haleem, M. company. Javaid, *Clinical Epidemiology and Global Health*, 7, 1, 571-577 (2019)
35. M. Katschnig, C. Holzer, Enhancing *Material Sci & Eng*, short **2**, 3, 63-65 (2018).
36. A. Maandi, possess J. Porteus, enhancing B. Roberts, *Oxford Performance Materials*, 1, 1 (2020)
37. A.A. Zhansitov, I.V. Musov, A.L. Slonov, A.E. Baikaziev, K.T. Shaykhmurzova, S.Y. Khashirova, *Polymer Composite Materials and Production Technologies of New Generation : Proceedings of the III All-Russian Scientific and Technical Conference of FSUE 'VIAM'*, 123-135 (2018).
38. S.Y. Khashirova, A.A. Zhansitov, A.A. Khashirov, A.L. Slonov, I.V. Musov, *Polymer composite materials and production technologies of new generation : proceedings of the III All-Russian Scientific and Technical Conference of FSUE 'VIAM'*, 384-396 (2018)
39. A.L. Slonov, A.A. Zhansitov, D.M. Khakulova, *Fibre Chem* 50, 1, 373-377
40. Zh.I. Kurdanova, *Abstract of the thesis for the degree of Candidate of Chemical Sciences, Federal State Institution of Science A.M. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences (INEOS RAS)*, Moscow, 126 (2017)
41. A.A. Khashirov, *Abstract of Dissertation for the degree of Candidate of Technical Sciences, Federal State Budgetary Institution of Science Institute of High Molecular Compounds RAS (IVS RAS)*, St. Petersburg, 124 (2019)
42. I.V. Polyakov*, Abstract of Dissertation for the degree of Candidate of Technical Sciences, Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education 'Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University' (FGAOU VO 'SPbPU'),* St. Petersburg, 114 (2023).

43. D.M. Khakulova, *Dissertation for the degree of Candidate of Technical Sciences, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education 'Kabardino-Balkarian State University named after K.*M. Berbekov *'*, St. Petersburg, 114 (2023 *). Kh.M. Berbekov',* Nalchik, 121 (2018).
44. Structural plastics: technologies and market in Russia. [Electronic resource]. Access mode: https://ect-center.com/blog/engineering-plastics-2024
45. Victrex™ Peek Polymers. [Electronic resource]. Access mode:https://www.victrex.com/en/products/polymers/peek-polymers
46. Global Polyetheretherketone (PEEK) Market - Industry Trends and Forecast to 2029. [Electronic resource]. Access mode: https://www.databridgemarketresearch.com/reports/global-peek-market
47. Polyether Ether Ketone Market Size, Share & Industry Analysis, By Type (Glass Filled, Carbon Filled, Unfilled, Others), By End-Use Industry (Electrical & Electronics,Aerospace, Automotive, Oil & Gas, Healthcare, Others) And Regional Forecast, 2024-2032. [Electronic resource]. Access mode: https://www.fortunebusinessinsights.com/polyether-ether-ketone-peek-market-105295
48. S.V. Sheremetev, E.A. Sergeeva, I.N. Bakirova, L.A. Zenitova, I.Sh. Abdullin, *Bulletin of Kazan Technological University*, 20 (2012)
49. B.S. Kirin, K.R. Kuznetsova, G.N. Petrova, A.E. Sorokin, *Proceedings of VIAM*, **5**, 65 (2018)
50. Polyether Ether Ketone (PEEK) Market Size, Share Global Analysis Report, 2022 - 2030. [Electronic resource]. Access mode:https://www.fnfresearch.com/polyether-ether-ketone-peek-market
51. Global Polyether Ether Ketone (PEEK) Market - Industry Trends and Forecast to 2029. [Electronic resource]. - Access mode: https://www.databridgemarketresearch.com/reports/global-polyether-ether-ketone-peek-market

---

© **И. Н. Мусин** – кандидат технических наук, доцент и заведующий кафедрой Медицинской Инженерии (МИ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, imusin@kstu.ru; MusinIN@corp.knrtu.ru; **М. С. Лисаневич** – кандидат технических наук, доцент кафедры МИ, КНИТУ, lisanevichms@gmail.com; **Д. А. Лутова** – магистрант, лаборант Лаборатории Суперконструкционных Полимеров, КНИТУ, lutovad@bk.ru; **И. Д. Яковлев** – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры Технологии переработки полимеров и композиционных материалов (ТППКМ), КНИТУ, YakovlevID@corp.knrtu.ru; **И .В. Волков** – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой ТППКМ, КНИТУ, VolkovIV@corp.knrtu.ru; **Р. А. Ахмедьянова** – доктор технических наук, профессор кафедры Технологии синтетического каучука, КНИТУ, achra108@rambler.ru.

© **I. N. Musin** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor and Head of the department of Medical Engineering (ME), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, imusin@kstu.ru; MusinIN@corp.knrtu.ru; **M. S. Lisanevich** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the ME department, KNRTU, lisanevichms@gmail.com; **D. A. Lutova** – Master-student, Laboratory Assistant, Laboratory of Superstructural Polymers, KNRTU, lutovad@bk.ru; **I. D. Yakovlev** – PhD (Technical Sci.), Senior Lecturer, Department of Polymer and Composite Materials Processing Technology (PCMPT), KNRTU, YakovlevID@corp.knrtu.ru; **I. V. Volkov** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, Head of the PCMPT department, KNRTU, VolkovIV@corp.knrtu.ru; **R. A. Akhmedyanova** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor of the Department of Synthetic Rubber Technology, KNRTU, achra108@rambler.ru.

*УДК 678.046.9* *DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_34*

**К. Н. Слободкина, Т. В. Макаров, С. И. Вольфсон, К. Б. Вернигоров, Р. М. Гарипов, В. И. Машуков, Ю. М. Казаков, О. В. Стоянов**

# РЕЛАКСАЦИОННЫЕ И УПРУГО-ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ «БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫЙ КАУЧУК-ТИОКОЛ»

*Ключевые слова: бутадиен-нитрильный каучук, тиокол, модификация, эластичность, мягчитель, реологические и релаксационные свойства.*

*В работе исследованы релаксационные характеристики композиций на основе БНК и тиокола, определены их основные упруго-прочностные свойства, что является важным для оценки их эксплуатации в реальных условиях. Рассмотрена зависимость свойств эластомерных композиций на основе БНК от содержания тиокола. Выявлено, что введение тиокола в композиции на основе БНК приводит к значительному снижению вязкости по сравнению с аналогичной композицией, содержащей дибутилфталат. Показано, что температура стеклования снижается незначительно, максимально на 3 °С при содержании тиокола 20 мас. ч., и в данном случае в композиции на основе БНК тиокол выступает в роли в мягчителя. Выявлено, что введение тиокола от 20 мас. ч. композициях на основе БНК приводит к значительному увеличению эластичности материала, и дальнейшие увеличение содержания тиокола в системе приводит к снижению показателей эластичности, что связано с уменьшением степени сшивки материала. Определено, что введение тиокола в систему приводит к незначительному увеличению модуля при 100 % растяжении, при этом прочностные характеристики снижаются не более, чем в 1,5 раза, также повышаются эластические свойства композиций и твердость по Шору А снижается. Установлено, что введение тиокола приводит к улучшению технологических свойств композиций на основе БНК, а также способствует повышению эластичности, что важно для материалов герметизирующего назначения. Таким образом, введение тиокола является перспективным методом улучшения эксплуатационных свойств материалов на основе БНК.*

**K. N. Slobodkina, T. V. Makarov, S. I. Volfson, K. B. Vernigorov, R. M. Garipov, V. I. Mashukov, Yu. M. Kazakov, O. V. Stoyanov**

# RELAXATION AND ELASTIC-STRENGTH CHARACTERISTICS OF COMPOSITIONS BASED ON BUTADIENE-NITRILE RUBBER-THIOKOL MIXTURES

*Keyword: butadiene-nitrile rubber, thiokol, modification, elasticity, softener, rheological and relaxation properties.*

*The paper studies the relaxation characteristics of butadiene-nitrile rubber (BNR) and thiokol-based compositions, determines their main elastic-strength properties, which is important for assessing their operation under real conditions. The dependence of the properties of elastomeric compositions based on BNR on the thiokol content is considered. It is revealed that the introduction of thiokol into BNR-based compositions leads to a significant decrease in viscosity compared to a similar composition containing dibutyl phthalate. It is shown that the glass transition temperature decreases insignificantly, by a maximum of 3 °C at a thiokol content of 20 parts by weight, and in this case, in the BNR-based composition, thiokol acts as a softener. It is revealed that the introduction of thiokol from 20 parts by weight into BNR-based compositions leads to a significant increase in the elasticity of the material, and a further increase in the thiokol content in the system leads to a decrease in elasticity, which is associated with a decrease in the degree of crosslinking of the material. It was determined that the introduction of thiokol into the system leads to a slight increase in the modulus at 100% elongation, while the strength characteristics are reduced by no more than 1.5 times, the elastic properties of the compositions also increase and the Shore A hardness decreases. It was found that the introduction of thiokol leads to an improvement in the technological properties of BNR-based compositions, and also contributes to an increase in elasticity, which is important for sealing materials. Thus, the introduction of thiokol is a promising method for improving the operational properties of BNR-based materials.*

## Введение

В настоящее время благодаря умеренной стоимости, доступности и сочетанию технических и физико-химических свойств бутадиен-нитрильный каучук является одним из самых востребованных каучуков специального назначения [1].

Эластомерные композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука широко применяются для изготовления различных уплотнений и материалов герметизирующего назначения. Но, как известно, свойства бутадиен-нитрильного каучука (БНК) существенно зависят от содержания в них акрило-нитрильных (АН) групп [2-3]. С увеличением содержания в БНК АН звеньев улучшается прочность, масло- и бензостойкость, твердость, но при этом снижаются эластичность и наблюдается ухудшение технологических свойств.

В работах [4-16] изложены результаты многочисленных (отечественных и зарубежных) исследований, направленных на поиск путей модификации полимерных материалов функционального назначения с целью улучшения их свойств, в частности, технологических. Однако исследования, касающиеся исследований релаксационных, вязкоупругих и физико-механических свойств композиций на основе смесей «БНК – тиокол» в литературе не описаны.

Поэтому представляло интерес исследовать процессы физической релаксации, вязкоупругие и прочностные свойства таких композиций, так как

важно для оценки их эксплуатации в реальных условиях.

Целью данной работы являлось изучение влияние тиокола на релаксационные свойства его композиций с БНК.

## Объекты и методы исследования

В данной исследовательской работе были использованы эластомерные композиции на основе БНК марки БНКС-40 АМН и жидкого тиокола марки НВБ-2.

Резиновые смеси готовили в лабораторном смесителе-пластикордере «Brabender» (Германия), при температуре 100 °С, со скоростью вращения 60 об/мин. [17].

Рецептура ненаполненной модельной эластомерной композиции приведена в табл. 1 [18].

**Таблица 1 – Рецептура ненаполненной модельной эластомерной композиции**

**Table 1 – Recipe of unfilled model elastomeric composition**

| Ингредиент | Дозировка, мас. ч. |
|---|---|
| БНК | 100 |
| Технический углерод П-324 | 45 |
| Оксид цинка | 5 |
| Стеариновая кислота | 1,5 |

В остальных случаях в композиции на основе БНК был введен тиокол от 10 до 40 масс. ч. непосредственно в смеситель-пластикордер.

В качестве вулканизующей системы выступала комбинация *п*-хинондиоксима (*п*-ХДО) и диоксида марганца ($MnO_2$) [19]. Соотношение ингредиентов в окислительно-восстановительной системе составляло 3:6.

Вулканизация проводилась в гидравлическом прессе при температуре 150 °С в течение 30 минут [20].

В данной работе представлены результаты реологических, физико-механических свойств резиновой смеси на основе БНК и тиокола. Реологические свойства композиций были изучены на вискозиметре расплава полимеров RHEOGRAPH 75 при следующих параметрах: интервал температур 80°С, скорость деформации - 1-1000 $с^{-1}$. Исследование физико-механических показателей были произведены по ГОСТ 270-75, эластичности по ГОСТ 27110-86, твердости по Шору по ГОСТ 263-75. Упруго-релаксационные свойства были исследованы на приборе DMA 242 C/1/G фирмы Netzsch (Германия) (ГОСТ Р 57739-2017).

## Результаты и обсуждения

Первоначально мы также исследовали реологические свойства модельных (ненаполненных) композиций на основе БНК с традиционным пластификатором - дибутилфталатом, широко используемым в резиновой промышленности.

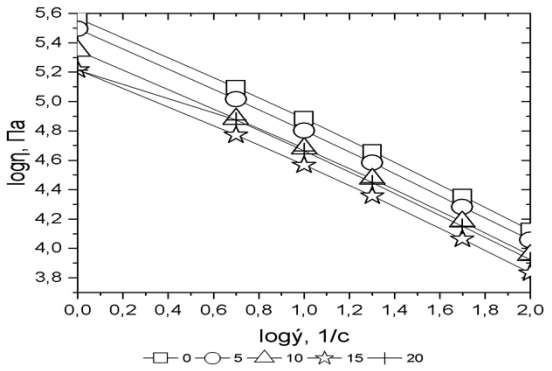



**Рис. 1 – Зависимость вязкости от скорости сдвига для композиций на основе БНК с различным содержанием ДБФ (t = 80 °С)**

**Fig. 1 – Dependence of viscosity on shear rate for butadiene-nitrile rubber (BNR)-based compositions with different dibutyl phthalate (DBP) content (t = 80°C)**

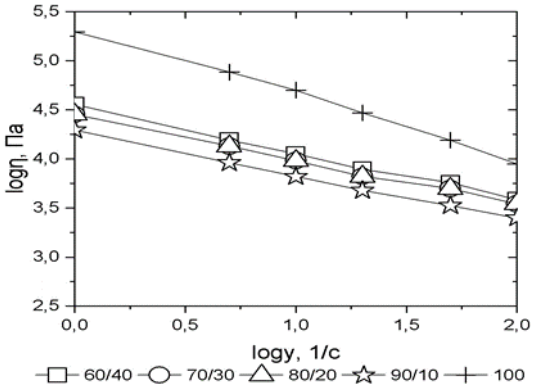



**Рис. 2 – Зависимость вязкости от скорости сдвига для композиций на основе БНК и тиокола (t = 80°С)**

**Fig. 2 – Dependence of viscosity on shear rate for compositions based on BNR and thiokol (t = 80 °C)**

Анализ данных рис. 1 и 2 показал, что введение тиокола (рис.2) в композиции на основе БНК приводит к значительному снижению вязкости по сравнению с аналогичной композицией, содержащей дибутилфталат (рис.1). Этот факт, безусловно, положителен с точки зрения переработки предлагаемых материалов.

Что касается пластифицирующего действия тиокола по отношению к БНК, то оно незначительно: судя по результатам динамического механического анализа (ДМА), температура стеклования БНК в двухфазной смеси «БНК – тиокол» снижается незначительно, максимально на 3 °С при содержании тиокола 20 масс. ч. (табл. 2). Следовательно, можно ожидать, что в композиции на основе БНК тиокол выступит в роли в мягчителя.

Влияние содержания тиокола на эластичность по отскоку ненаполненных композиций на основе смеси БНК и тиокола представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, увеличение содержания тиокола от 20% в ненаполненных композициях приводит к значительному увеличению эластичности материала. В большей степени это характерно для композиций с содержанием тиокола 20-30 %.

Дальнейшее увеличение тиокола в системе приводит к снижению показателей эластичности, что связано с уменьшением степени сшивки материала. Таким образом, тиокол оказывает «эластифицирующее» действие на материал.

**Таблица 2 – Данные ДМА для композиций на основе БНК с различным содержанием тиокола**

**Table 2 – Dynamic mechanical analysis (DMA) data for BNR-based compositions with different thiocol contents**

| БНК-тиокол, мас. ч. | $T_g$, °C |
|---|---|
| БНКС-40 | -9,2 |
| 90:10 | -8,5 |
| 80:20 | -12,5 |
| 70:30 | -11 |
| 60:40 | -5,3 |

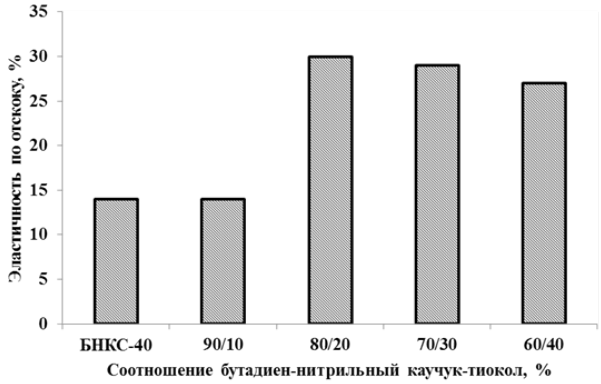



**Рис. 3 – Влияние содержания тиокола на эластичность ненаполненных композиций на основе БНК и его смесей с тиоколом**

**Fig. 3 – Influence of thiocol content on elasticity of unfilled compositions based on BNR and its mixtures with thiocol**

**Таблица 3 – Упруго-прочностные характеристики композиций на основе смеси БНК – тиокол**

**Table 3 – Elastic-strength characteristics of composites based on BNR - thiokol mixture**

| Ингредиенты | Показатели | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Показатели при 100 % растяжении ($\sigma_{100}$), МПа | Условная прочность при растяжении ($\sigma$), МПа | Относительное удлинение при разрыве ($\varepsilon$), % | Твердость (Н), ед. Шор А |
| БНКС-40 | 0,76 | 4,58 | 580 | 79 |
| 90:10 | 0,65 | 3,81 | 870 | 71 |
| 80:20 | 0,87 | 2,9 | 700 | 64 |
| 70:30 | 0,88 | 2,59 | 600 | 55,5 |
| 60:40 | 0,71 | 2,38 | 550 | 50 |

Как видно из таблицы 3, введение тиокола приводит к незначительному увеличению модуля при 100 % растяжении, при этом прочностные снижаются незначительно, не более, чем в 1,5 раза, оставаясь на достаточном эксплуатационном уровне. При этом следует отметить, что при увеличении содержания тиокола в смеси улучшаются эластические свойства композиций одновременно с твердостью по Шору А до 30%-ного содержания тиокола. В дальнейшем твердость незначительно снижается, что обусловлено «эластифицирующим» влиянием тиокола в смеси.

## Заключение

Установлено, что введение тиокола приводит к улучшению технологических свойств композиций на основе БНК, а также способствует повышению эластичности, что важно для материалов герметизирующего назначения. Таким образом, введение тиокола является перспективным методом улучшения эксплуатационных свойств материалов на основе БНК.

## Литература

1. Н. В. Шадринов, В. Д. Гоголев. Реологические и физико-механические свойства морозостойких смесевых эластомеров / Материаловедение. - №9. – 2022. - С.22-28. DOI:10.31044/1684-579X-2022-0-9-22-28.
2. А. М. Чайкун, О. А. Елисеев, И. С. Наумов, М. А. Венедиктова. Особенности морозостойких резин на основе различных каучуков / Труды ВИАМ. - №12. – 2013. – С. 1-10.
3. S. M. Mammadov, S. A. Rzayeva, A. A. Garibov, O. N. Akberov, T. F. Gojayeva, J. S. Mamadov, N. M. Hajiyeva. Study of influence of copolymer vinyl chloride and vinyl acetate on the properties of butadiene nitrile rubber / International Journal of Composite Materials / V.2. – 2012. – P. 137-141.
4. И. А. Козлов, А. Ю. Исаев, Н. Ф. Лукина, А. К. Алёхин, О. А. Стародубцева. Клеи с постоянной липкостью, клеи чувствительные к давлению, самоклеящиеся материалы. Современное состояние вопроса. Часть 1. / Клеи. Герметики. Технологии. - №10. – 2024. – С. 19–28. DOI: 10.31044/1813-7008-2024-0-10-19-28.
5. И. А. Козлов, А. Ю. Исаев, Н. Ф. Лукина, А. К. Алёхин, О. А. Стародубцева. Клеи с постоянной липкостью, клеи чувствительные к давлению, самоклеящиеся материалы. Современное состояние вопроса. Часть 2. / Клеи. Герметики. Технологии. - №11. – 2024. – С. 16 – 26. DOI: 10.31044/1813-7008-2024-0-11-16-26.
6. В. В. Мяделец, А. В. Касперович, А. Г. Мозырев. Исследование релаксационных процессов в эластомерах. Наполненных измельченным вулканизатом / Труды БГТУ. - №4. – 2015. – С. 67-73.
7. Л. Л. Краснов, О. А. Елисеев, И. С. Наумов, М. А. Венедиктова, В. А. Роговицкий. Исследование и модификация термостойкого герметизирующео состава, и разработка технологии изготовления ленточного герметикана его основе / Труды ВИАМ. - №4. – 2017. – С. 70–80.
8. В. Д. Ворончихин, К. А. Дубков, С. В. Семиколенов, Д. П. Иванов, И. А. Ильин. Влияние добавки низкомолекулярных каучуков на свойства смесей и резин. Ч. 2. Модификация композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука / Каучук и резина. – 2011. - №1. – С. 4-7.
9. А. Р. Ахмедгораева, Р. Ю. Галимзянова, В. Г. Хозин, Ю. Н. Хакимуллин. Отверждаемые герметики на основе бутадиен-нитрильного каучука / Вестник

технологического универститета. – 2022. – т.25. - №12. – С. 41-45.
10. А. Р. Ахмедгораева, Р. Ю. Галимзянова, В. Г. Хозин, Ю. Н. Хакимуллин. Неотверждаемые герметики на основе бутадиен-нитрильного каучука / Вестник технологического университета. – 2019. – т.22. - №7. - С. 27–33.
11. К. Н. Слободкина, К. Б. Вернигоров, Ю. М. Казаков, О. В. Стоянов. Адгезионные свойства композиций на основе смесей «бутадиен-нитрильный каучук – тиокол» / Вестник технологического университета. – 2024. - № 9. - С. 34-40.
12. Л. И. Муртазина, А. Р. Гарифуллин, И. А. Никульцев, Р. Ф. Фатхуллин, Р. А. Ахмедьянова, Д. Г. Милославский, Р. Ю. Галимзянова, Ю. Н. Хакимуллин. Регулирование свойств неотверждаемых герметиков на основе этиленпропиленового каучука пластификаторами / Вестник технологического университета. – 2013- т. 16. - №9. - С 105-108.
13. М. С. Перова, К. А. Антипов, Р. Ю. Галимзянова, Ю. Н. Хакимуллин. Герметизирующие композиции на основе бутилкаучука, модифицированные реакционноспособными олигомерами / Клеи. Герметики. Технологии. – 2011. №6. – С. 9-12.
14. А. Ю. Юрченко, Ю. Л. Морозов, Т. Т. Рахматуллин, С. В. Емельянов. Пути улучшения свойств резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильных каучуков для производства рукавов / Каучук и резина. - т.77. – №1-2018. – С. 58-61.
15. А. Н. Омельченко, Ю. В. Хорошавина, Г. А. Николаев, А. С. Рамш, С. К. Курлянд. Модификация бутадиен-нитрильного каучука малыми добавками силоксанов / Каучук и резина. - №6. – 2014. – С. 16-17.
16. Н. Ф. Ушмарин, Е. Н. Егоров, Н. И. Кольцов. Морозостойкая резина на основе комбинации бутадиен-нитрильного и гидриновых каучуков / Изв. Вузов. Химия и хим. Технология. – Т.60. - №8 – 2017.- С. 60-64
17. К. Н. Слободкина, Т. В. Макаров, Р. Ф. Сираева, С. В. Вольфсон. Особенности вулканизации и упруго-прочностные свойства композиций на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука и тиокола / Вестник технологического университета. – 2011. - №14. – С. 112-116.
18. К. Н. Слободкина, А. А. Рудаков, Т. В. Макаров. Адгезионные и защитные свойства композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола / Вестник технологического университета. – 2014. - №10. – С. 94-96.
19. К. Н. Слободкина, Л. Ф. Мустафин, Т. В. Макаров, С. И. Вольфсон. Адгезионные свойства эластомерных композиций на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука и тиокола, наполненные техническим углеродом / Вестник технологического университета. – 2015. - № 8. – С. 89-90.
20. К. Н. Слободкина, А. А. Рудаков, Т. В. Макаров, С. И. Вольфсон. Маслобензостойкие герметизирующие композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола / Клеи. Герметики. Технологии. – 2015. - №5. - С. 12-14.

## References

1. N. V. Shadrinov, V. D. Gogolev. Rheological and physical-mechanical properties of frost-resistant blended elastomers / Materialovedenie. - №9. - 2022. - P.22-28. DOI:10.31044/1684-579X-2022-0-9-22-28.
2. A. M. Chaikun, O. A. Eliseev, I. S. Naumov, M. A. Venediktova. Features of frost-resistant rubbers based on different rubbers / Proc. of VIAM. - №12. - 2013. - P. 1-10.
3. S. M. Mammadov, S. A. Rzayeva , A. A. Garibov, O. N. Akberov, T. F. Gojayeva, J. S. Mamadov, N. M.Hajiyeva . M. Hajiyeva. Study of influence of copolymer vinyl chloride and vinyl acetate on the properties of butadiene nitrile rubber / International Journal of Composite Materials / V.2. - 2012. - P. 137-141.
4. I. A. Kozlov, A. Yu. Isaev, N. F. Lukina, A. K. Alyokhin, O. A. Starodubtseva. Permanent adhesives, pressure sensitive adhesives, self-adhesive materials. Modern state of the question. Part 1. / Adhesives. Sealants. Technologies. - №10. - 2024. - C. 19-28. DOI: 10.31044/1813-7008-2024-0-10-19-28.
5. I. A. Kozlov, A. Y. Isaev, N. F. Lukina, A. K. Alyokhin, O. A. Starodubtseva. Permanent adhesives, pressure sensitive adhesives, self-adhesive materials. Modern state of the question. Part 2. / Adhesives. Sealants. Technologies. - №11. - 2024. - C. 16 - 26. DOI: 10.31044/1813-7008-2024-0-11-16-26.
6. B. V. Myadelev, A. V. Kasperovich, A. G. Mozyrev. Investigation of relaxation processes in elastomers. Filled with crushed vulcanisate / Proceedings of BSTU. - №4. - 2015. - C. 67-73.
7. L. L. Krasnov, O. A. Eliseev, I. S. Naumov, M. A. Venediktova , V. A. Rogovitsky. Investigation and Modification of the Heat Resistant Sealing Composition and Development of the Technology of Tape Sealant Manufacturing on its Basis / Proc. of VIAM. - №4. - 2017. - C. 70-80.
8. V. D. Voronchikhin, K. A. Dubkov, S. V. Semikolenov, D. P. Ivanov, I. A. Ilyin. Influence of low molecular weight rubber additives on the properties of compounds and rubbers. Part 2: Modification of compositions based on butadiene-nitrile rubber / Rubber and Rubber. - 2011. - №1. - P. 4-7.
9. A. R. Akhmedgoraeva, R. Y. Galimzyanova, V. G. Khozin, Y. N. Khakimullin. Curable sealants based on butadiene-nitrile rubber / Herald of Technological University. - 2022. - V.25. - №12. - C. 41-45.
10. A. R. Akhmedgoraeva, R. Y. Galimzyanova, V. G. Khozin, Y. N. Khakimullin. Non-curing sealants based on butadiene-nitrile rubber / Herald of Technological University. - 2019. - V.22. - №7. - P. 27-33.
11. K. N. Slobodkina, K. B. Vernigorov, Y. M. Kazakov, O. V. Stoyanov. Adhesion properties of compositions based on mixtures ‘butadiene-nitrile rubber - thiokol’ / Herald of Technological University. - 2024. - № 9. - P. 34-40.
12. L. I. Murtazina, A. R. Garifullin, I. A. Nikultsev, R. F. Fatkhullin, R. A. Akhmedyanova, D. G. Miloslavsky, R. Y. Galimzyanova, Y. N. Khakimullin. Regulation of properties of non-curing sealants based on ethylene propylene rubber by plasticisers / Herald of Technological University. - 2013- V. 16. - №9. - P 105-108.
13. M. S. Perova, K. A. Antipov, R. Y. Galimzyanova, Y. N. Khakimullin. Sealing compositions on the basis of butyl rubber modified by reactive oligomers / Adhesives. Sealants. Technologies. - 2011. №6. - P. 9-12.
14. A. Yu. Yurchenko, Y. L. Morozov, T. T. Rakhmatullin, S. V. Emelyanov. Ways to improve the properties of rubber mixtures based on butadiene-nitrile rubbers for the production of hoses / Rubber and Rubber. - V.77. - №1- 2018. - P. 58-61.
15. A. N. Omelchenko, Y. V. Khoroshavina, G. A . Nikolaev, A. S. Ramsch, S. K. Kurlyand. Modification of butadiene-nitrile rubber by small additives of siloxanes / Rubber and Rubber. - №6. - 2014. - P. 16-17.
16. N. F. Ushmarin, E. N. Egorov, N. I. Koltsov. Frost-resistant rubber based on the combination of butadiene-nitrile and hydrino rubbers / Izv. Vuzov. Chemistry and Chemical Technology. - V.60. - №8 - 2017.- P. 60-64
17. K. N. Slobodkina, T. V. Makarov, R. F. Siraeva, S. V. Wolfson. Features of vulcanisation and elastic strength properties of compositions based on a mixture of butadiene-

nitrile rubber and thiokol / Herald of Technological University. - 2011. - №14. - P. 112-116.
18. K. N. Slobodkina, A. A. Rudakov, T. V. Makarov. Adhesion and protective properties of compositions based on butadiene-nitrile rubber and thiokol / Herald of Technological University. - 2014. - №10. - P. 94-96.
19. K. N. Slobodkina, L. F. Mustafin, T. V. Makarov, S. I. Wolfson. Adhesion properties of elastomeric compositions based on a mixture of butadiene-nitrile rubber and thiokol filled with technical carbon / Herald of Technological University - 2015. - № 8. - P. 89-90.
20. K. N. Slobodkina, A. A. Rudakov, T. V. Makarov, S. I. Wolfson. Oil-and-gasoline resistant sealing compositions on the basis of butadiene-nitrile rubber and thiokol / Adhesives. Sealants. Technologies. - 2015. - №5. - P. 12-14.

**© К. Н. Слободкина –** инженер каф. Технологии пластических масс (ТПМ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, SlobodkinaKN@corp.knrtu.ru; **Т. В. Макаров** – канд. техн. наук, главный эксперт, Полилаб, ПАО «Казаньоргсинтез», Казань, Россия, makarovtv@kos.sibur.ru; **С. И. Вольфсон** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. Химии и технологии переработки эластомеров (ХТПЭ), КНИТУ, VolfsonSI@corp.knrtu.ru; **Р. М. Гарипов** – д-р, хим. наук, проф. каф. ТПМ, КНИТУ, GaripovRM@corp.knrtu.ru; **В. И. Машуков –** канд. хим. наук, директор, прикладные разработки, «Сибур ПолиЛаб», Москва, Россия, mashukovvi@sibur.ru; **К. Б Вернигоров –** канд. хим. наук, генеральный директор ООО «Сибур ПолиЛаб», Москва, Россия, VernigorovKB@sibur.ru; **Ю. М. Казаков –** д-р техн. наук, проф. каф. ХТПЭ, КНИТУ, Kazakov@kstu.ru; **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. ТПМ, КНИТУ, StoyanovOV@corp.knrtu.ru.

© **K. N. Slobodkina** – Engineer of the department of Plastics Technology (PT), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, SlobodkinaKN@corp.knrtu.ru; **T. V. Makarov –** PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Chief Expert of Polilab, PJSC Kazanorgsintez, Kazan, Russia, makarovtv@kos.sibur.ru; **S. I Volfson** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor the department of Chemistry and Processing Technology of Elastomers (CPTE), KNRTU, VolfsonSI@corp.knrtu.ru; **R. M. Garipov** - Doctor of technical Sciences, Professor the department of plastics technology of KNRTU, GaripovRM@corp.knrtu.ru; **V. I Mashukov –** PhD (Chemical Sci.), Associate professor, Director, Applied developments, Sibur, Moscow, Russia; **K. B. Vernigorov –** PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, General Director of Sibur PoliLab, Moscow, Russia, VernigorovKB@sibur.ru; **Yu. M. Kazakov** – Doctor of Sciences, Professor of the CPTE department, KNRTU, Kazakov@kstu.ru; **O. V. Stoyanov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Head of the PT department, KNRTU, StoyanovOV@corp.knrtu.ru.

*УДК 661.728* *DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_39*

**А. М. Накып, Е. Н. Черезова, Ю. С. Карасева**

# СТЕПЕНЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ СОЛОМЫ РИСА И ПРОДУКТА ЕЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ

*Ключевые слова: солома риса, лигноцеллолоза, ИК-спектроскопия, дифрактометр, карбоксиметилирование.*

*Целлюлоза и продукты её модифицирования являются ценным сырьем для создания функциональных материалов. Важной характеристикой, определяющей реакционную способность целлюлозы и её свойства, является степень кристалличности. В работе определена степень кристалличности лигноцеллюлозы, полученной из соломы риса, а также карбоксиметилированной лигноцеллюлозы. Выбор объекта связан с тем, что рисовая солома является многотоннажным ежегодно образующимся отходом, между тем данных по извлечению целлюлозы из соломы риса и свойствам выделенного продукта в литературе крайне недостаточно. Исходный образец соломы риса содержал 49,7 % α-целлюлозы, 17,2 % лигнина и 3,5 % золы. Для извлечения целлюлозы из рисовой соломы использован метод щелочной варки с предварительным измельчением. Выбор метода обусловлен тем, что при щелочной обработке селективно удаляется лигнин без разрушения углеводов, увеличивается пористость и площадь поверхности. Получен продукт, содержащий 89,2 % целлюлозы и 6,7 % лигнина. Проведено карбоксиметилирование извлеченной лигноцеллюлозы при активации процесса с использованием микроволнового излучения сверхвысокой частоты. Применение микроволнового излучения для активации процесса карбоксиметилирования позволило сократить время реакции в 3 раза, что делает метод более экономически целесообразным и эффективным. Время активации на этапе щелочной обработки составляло 90 сек. при мощности 350 Вт. На этапе этерификации использована монохлоруксусная кислота. На этапе взаимодействия лигноцеллюлозы с монохлоруксусной кислотой время микроволновой активации составляло 90 сек. при мощности 350 Вт. Степень карбоксиметилирования составила 0,5. Степень кристалличности лигноцеллюлозы и карбоксиметилированной лигноцеллюлозы определена с использованием ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. В рамках метода ИК-спектроскопии для определения степени кристалличности использован анализ интенсивностей полос поглощения 900, 1370, 1430 $см^{-1}$ по отношению к интенсивности полосы 2900 $см^{-1}$. Установлено, что степень кристалличности лигноцеллюлозы, полученной из рисовой соломы, составляет около 80 %. Степень кристалличности карбокисметилированной лигноцеллюлозы снижается примерно на 20 %. Рентгеноструктурный анализ подтвердил снижение степени кристалличности лигноцеллюлозы при карбоксиметилировании.*

**A. M. Nakyp, E. N. Cherezova, Yu. S. Karaseva**

# DEGREE OF CRYSTALLINITY OF LIGNOCELLULOSE FROM RICE STRAW AND ITS MODIFICATION PRODUCT

*Ключевые слова: rice straw, lignocellulose, IR spectroscopy, diffractometer, carboxymethylation.*

*Cellulose and its modification products are valuable raw materials for creating functional materials. An important characteristic determining the reactivity of cellulose and its properties is the degree of crystallinity. In this work the degree of crystallinity of lignocellulose obtained from rice straw and carboxymethylated lignocellulose was determined. The choice of the study subject is due to the fact that rice straw is a multi-tonnage waste generated annually. Meanwhile data on the extraction of cellulose from rice straw and the properties of the isolated product are not sufficiently complete in the literature. The original rice straw sample contained 49,7 % α-cellulose, 17,2 % lignin and 3,5 % ash. Alkaline pulping method with pre-milling was used to extract cellulose from rice straw. The method was chosen due to the fact that in alkaline treatment, lignin is selectively removed without destruction of carbohydrates, increasing porosity and surface area. A product containing 89,2 % cellulose and 6,7 % lignin was obtained. Carboxymethylation of the extracted lignocellulose was activated using ultra-high frequency microwave radiation. The use of microwave radiation to activate the carboxymethylation process reduced the reaction time by 3-fold, making the method more cost-effective and efficient. The activation time for the alkaline treatment step was 90 sec. at 350 W power. Monochloroacetic acid was used in the esterification step. In the interaction step between lignocellulose and monochloroacetic acid, the microwave activation time was 90 sec at 350 W power. The degree of carboxymethylation was 0.5. The degree of crystallinity of lignocellulose and carboxymethylated lignocellulose was determined using IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. The IR spectroscopy method used the analysis of the intensities of the 900, 1370, 1430 $cm^{-1}$ absorption bands versus the intensity of the 2900 $cm^{-1}$ band to determine the degree of crystallinity. The degree of crystallinity of lignocellulose obtained from rice straw was found to be about 80 %. The degree of crystallinity of carboxymethylated lignocellulose is reduced by about 20 %. X-ray diffraction analysis confirmed the decrease in the degree of crystallinity of lignocellulose upon carboxymethylation.*

## Введение

Среди наиболее распространенных в мире зерновых культур центральное место в обеспечении продовольствием занимает рис. Валовой сбор риса в мире растет ежегодно на 2-3 %, и в 2023 г. составил 787 млн. т. В среднем на 100 кг собранного риса приходится около 150-200 кг соломы, которая чаще всего используется в качестве подстилки для животных и топлива. Между тем солома может найти применение для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью. В частности, разрабатываются методы получения из рисовой соломы целлюлозы, продуктов ее модифицирования,

с использованием которых получают ценные материалы [1-3], включая бумагу, текстиль, упаковку и др. [4,5].

Во многих работах [6-10] отмечено наличие четкой корреляции между степенью кристалличности и механическими, физическими свойствами целлюлозы, а также её реакционной способностью в процессах модифицирования.

Для определения степени кристалличности используют ряд методов.

Наиболее точным методом считается рентгеновская дифрактометрия, основанная на рассеянии рентгеновского излучения при прохождении через образец [11-13]. При этом кристаллические области целлюлозы дают четко выраженные пики, тогда как аморфные участки создают диффузионный тон. В зависимости от метода обработки исходного целлюлозосодержащего сырья и источника авторами работ фиксируются несколько отличающиеся результаты [14-18].

Наиболее часто для определения степени кристалличности целлюлозы используют метод ИК-спектроскопии. Расчёт индекса кристалличности проводят по отношению интенсивности полос 900, 1370, 1430 $см^{-1}$ к интенсивности полосы в области 2900 $см^{-1}$, характеризующей валентные колебания связей C–H и $CH_2$ [19-21].

Метод дает относительные значения, поскольку спектр всегда содержит вклады как кристаллических, так и аморфных областей [22-24].

Во многих исследованиях индекс кристалличности, рассчитанный на основе данных ИК-спектроскопии, сравнивают с индексом кристалличности, полученным методом рентгеновской дифрактометрии.

Задача исследования заключалась в изучении влияния на степень кристалличности целлюлозы в процессе выделения из рисовой соломы и в процессе её карбоксиметилирования. Освещение данного вопроса может указать на относительную реакционную способность полученной лигноцеллюлозы и ее модифицированного продукта.

## Материалы и методы исследования

Для исследования использовались образцы соломы риса, выращенного в Казахстане (Кызылординская область, сорт Акмаржан).

Для извлечения целлюлозы из рисовой соломы выбран метод щелочной варки с предварительным измельчением. Это обусловлено тем, что при щелочной обработке селективно удаляется лигнин без разрушения углеводов, увеличивается пористость и площадь поверхности [25,26].

Для извлечения целлюлозы рисовую солому измельчали в дробилке до размера частиц 1-2 см, после чего подвергали размалыванию. Далее 50 г высушенной рисовой соломы перемешивали в течение 6 ч при 100 °C в 1 л 1%-ного водного раствора NaOH. После этого осадок отделяли с помощью вакуумной фильтрации и промывали дистиллированной водой на фильтре до нейтрального pH. Полученный продукт сушили в термошкафу при температуре 100 °C в течение 2 ч до постоянной массы.

Содержание α-целлюлозы в исходном образце соломы и после щелочной варки определяли согласно ГОСТ 6840-78, содержание лигнина − согласно ГОСТ 11960-79, содержание золы − согласно ГОСТ 18461-93.

Количество карбоксильных групп определяли методом титриметрического анализа согласно методике [27].

Степень карбокилирования определяли по методике, описанной в работе [28].

Функционально-групповой анализ исходной порошковой лигноцеллюлозы и карбоксилированной порошковой лигноцеллюлозы, полученной из рисовой соломы, проводили с применением ИК-Фурье спектрометра «Nicolet iS10» (Thermo Fisher Scientific, США) [29] в диапазоне волн от 600 до 4000 $см^{-1}$ с разрешением спектра 2 $см^{-1}$.

Изучение фазовой структуры образцов, полученных после щелочной варки и после карбоксиметилирования, выполнено с использованием рентгеновского дифрактометра X-Ray Diffractometer Bruker D5005 (Bruker, Billerica, MA, USA). Анализ проводился с рентгеновским излучением CuKα (λ = 1,5418 Å) при мощностях 1,6 кВт, в диапазоне углов 2θ = 10-60°, со скоростью сканирования 4 минуты и при температуре 25 °C.

## Результаты и их обсуждение

Исходный образец соломы риса, согласно данным анализа, содержал 49,7 % α-целлюлозы, 17,2 % лигнина и 3,5 % золы.

Выделение целлюлозы из растительной матрицы рисовой соломы требует извлечения гемицеллюлозы, лигнина и кремнезема [30]. Наиболее распространенным методом выделения целлюлозы является щелочная экстракция с использованием растворов KOH или NaOH [31].

В многочисленных исследованиях показано, что наружный гидрофобный слой стебля риса (покровная ткань или эпидермис) действует, как барьер против проникновения химических агентов в лигноуглеводную матрицу, что затрудняет извлечение других компонентов.

В последние годы внимание исследователей направлено на разработку экструзионно-щелочной технологии извлечения целлюлозы [32,33], которая способствует разрушению наружного слоя стебля, сокращая время реакции.

Выделяемая таким способом целлюлоза (лигонцеллюлоза) содержит как кристаллические, так и аморфные участки. В кристаллической решетке плотно упакованные полисахаридные цепи связаны обширной сетью внутри- и межмолекулярных водородных связей за счет гидроксильных групп, что снижает реакционную способность целлюлозы [34-36]. Содержание кристаллической части зависит от типа растения.

В выделенном продукте содержание α-целлюлозы составило 89,2 %; лигнина - 6,7 %. Высокое содержание α-целлюлозы в полученном

образце делает его пригодным для дальнейшего модифицирования.

Широко используемым методом модифицирования целлюлозы является её карбоксиметилирование. Карбоксиметилирование обычно проводится с использованием NaOH и монохлорацетата натрия или монохлоруксусной кислоты (МХУК). NaOH действует как активатор, повышая нуклеофильность гидроксильных групп целлюлозы и ослабляя межмолекулярные водородные связи [37-39]. Процесс проводят в водных или водно-спиртовых средах. Однако эти методы продолжительны по времени (3-5 ч).

Поскольку реакции карбоксиметилирования целлюлозы протекают в полярных средах, имеются предпосылки к использованию для интенсификации данного процесса микроволнового излучения (МВИ) [40]. Эффект ускорения реакций при воздействии МВИ объясняется тем, что микроволны генерируют электромагнитные волны, которые обеспечивают быстрое и равномерное нагревание всего объёма материала. Кроме того, считается, что МВИ способствует разрушению кристаллической структуры целлюлозы и тем самым улучшает эффективный контакт между целлюлозой и кислотой, участвующей в реакции карбоксиметилирования [41]. Благодаря этому возможно получение требуемого продукта в более короткие сроки [42,43]. Ранее нами предложена методика карбоксиметилирования целлюлозы с использованием МВИ [44].

Карбоксиметилирование лигноцеллюлозы осуществляли с использованием МВИ-активации в микроволновой печи мощностью 900 Вт по методике, описанной в работах [45] в две стадии. На 1-ой стадии лигноцеллюлозу активировали NaOH. Время активации на этапе щелочной обработки составляло 90 сек. при мощности 350 Вт. На этапе этерификации использована монохлоруксусная кислота. На этапе взаимодействия лигноцеллюлозы с монохлоруксусной кислотой время микроволновой активации составляло 90 сек. при мощности 350 Вт. Степень карбоксиметилирования составила 0,5.

Функционально–групповой анализ продукта карбоксиметилирования лигноцеллюлозы проведен методом ИК–спектроскопии (рис. 1, табл. 1)

Полученная лигноцеллюлоза имела полосу валентных колебаний 895 $см^{-1}$, связанную с деформационными колебаниями связи $C_1$-H в аморфных областях целлюлозы [46]. Полоса поглощения в области 3000-3700 $см^{-1}$ с максимумом при 3326 $см^{-1}$ характеризует валентные колебания гидроксильных групп, включенных в водородную связь.

В продукте карбоксиметилирования лигноцеллюлозы зафиксировано смещение полосы, связанной с изменениями пиранозного кольца и деформационными изменениями $C_1$-H в аморфных областях в область 893 $см^{-1}$, а также максимума полосы поглощения валентных колебаний связей O-H в область 3353 $см^{-1}$.

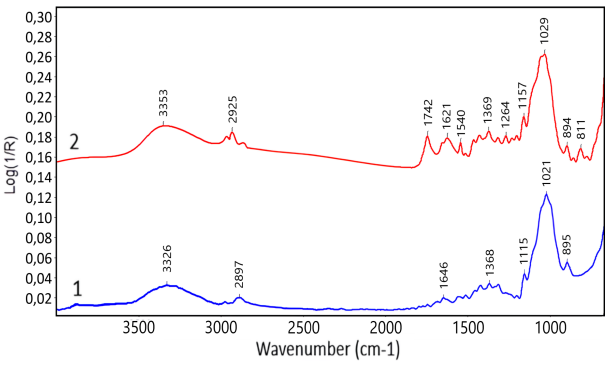



**Рис. 1 – ИК спектры (режим полного внутреннего отражения) 1 – лигноцеллюлоза из соломы риса после обработки щелочью, 2 – продукт карбоксиметилирования лигноцеллюлозы**

**Fig. 1 – IR spectra (total internal reflection mode): 1 – lignocellulose from rice straw after alkali treatment, 2 – lignocellulose carboxymethylation product**

**Таблица 1 – Полосы поглощения в ИК-спектрах образцов**

**Table 1 – Absorption bands in IR spectra of the samples**

| Функциональные группы, $см^{-1}$ | Лигно-целлюлоза | Карбоксиметилирован-ная лигноцеллюлоза |
|---|---|---|
| ν(OH), с. | 3326 | 3353 |
| ν($CH_2$), ср. | 2887 | 2925 |
| C(O)O | - | 1742 |
| δ(HOH), ср. | 1647 | 1620 |
| δ($CH_2$OH) + δ(CH), пл. | 1422 | 1427 |
| δ(OH) +δ(CH) + γ($CH_2$), ср. | 1367 | 1370 |
| δ(OH) + δ($CH_2$), сл. | 1155 | 1157 |
| ν(COC)-мостик, с. | 1021 | 1028 |
| ν(COC)-мостик+ δ($C_1$H), пл. | 895 | 893 |

Примечание. Полосы поглощения: с. – сильные, ср. – средние, сл. – слабые, пл. – плечо. ν – валентные колебания; δ – деформационные плоскостные колебания; γ – деформационные внеплоскостные колебания

Также при карбоксиметилировании лигноцеллюлозы зафиксировано появление полосы валентных колебаний, характерной для карбоксильной группы -C(O)OH с максимумом пика 1742 $см^{-1}$.

Полосы 2860, 2925 и 2963 $см^{-1}$ характеризуют соответственно валентные колебания метиленовых групп. По данным Лянга и Марчессолта [47] форма пика метиленовых групп в этой области, его расщепление определяются существованием поворотных изомеров вследствие поворотов или вращения групп $CH_2OH$ вокруг связей $C_5$-$C_6$, а также наличием прочных связей между целлюлозой и ее спутником – лигнином.

Расчёт индекса кристалличности по данным ИК-спектроскопии по Сегалу [48] проводили по отношению интенсивности полос 900 ($I_1$), 1370 ($I_2$), 1430 ($I_3$) $см^{-1}$ к интенсивности полосы в области 2900 $см^{-1}$ (ис-н), характеризующей валентные колебания связей C–H и $CH_2$: $D_{900}/D_{2900}$, $D_{1375}/D_{2900}$, $D_{1430}/D_{2900}$ [49].

Полосу валентных колебаний при 900 $см^{-1}$ называют полосой аморфности, поскольку она меняет интенсивность в результате механической или химической модификации полимера. Полоса 1375 $см^{-1}$ характеризует деформационные колебания связи δ(OH) + δ(CH) + γ($CH_2$). Как правило, полного совпадения степени кристалличности, определяемой по разным полосам, не наблюдается.

Полученные данные показали, что степень кристалличности ЛЦ составляет порядка 80%. Продукт карбоксиматилирования имеет степень кристалличности по данным ИК-спектроскопии порядка 65 % (табл. 2).

**Таблица 2 – Значения степени упорядоченности структуры целлюлозных образцов, вычисленные по данным ИК-спектроскопии**

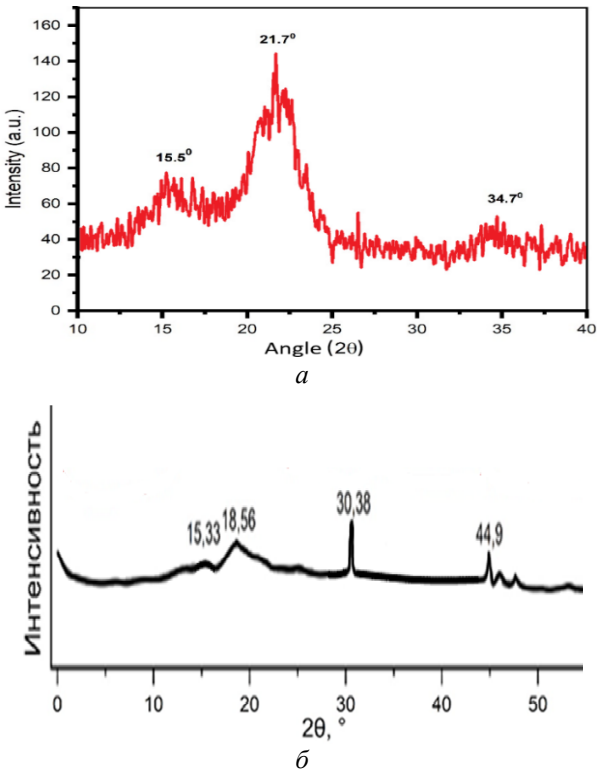
**Table 2 – Values of the degree of structure ordering of the cellulose samples calculated from IR spectroscopy data**

| Шифр образца | ИК-Фурье спектроскопия | | |
|---|---|---|---|
| | $I_1$ | $I_2$ | $I_3$ |
| | $D_{900}/D_{2900}$ | $D_{1375}/D_{2900}$ | $D_{1430}/D_{2900}$ |
| ЛЦ-Рис | 0,81 | 0,76 | 0,81 |
| КМЛЦ-Рис | 0,67 | 0,57 | 0,61 |

Определение индекса кристалличности с помощью ИК-спектроскопии дает только относительные значения, поскольку спектр всегда содержит вклады как кристаллических, так и аморфных областей [50]. Во многих исследованиях индекс кристалличности, рассчитанный из данных ИК спектроскопии, сравнивают с индексом кристалличности, полученным методом рентгеновских измерений.

На рентгенограмме лигноцеллюлозы, подвергшейся щелочной обработке, зарегистрированы три дифракционных пика (рис. 2 а): 2θ = $15.5^0$(78), $21.7^0$(145), $34.7^0$(52). При карбоксиметилировании (рис. 2 б) зарегистрированы 4 дифракционных пика 2θ = $15,33^0$(53), $18,56^0$(69), $30,38^0$(115), $44,9^0$(65). Положения основных рефлексов на рентгенограмме образца находятся в области, характерной для полиморфной модификации целлюлозы Iβ, соответствуют пикам, указанным в работах [51,52].

В таблице 3 представлены результаты расчетов размеров ОКР и значений индексов кристалличности (Icr) для изученных образцов целлюлозы.




*а*

*б*

**Рис. 2 – Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния образца лигноцеллюлозы (а) и карбоксиметилированной лигноцеллюлозы (б)**

**Fig. 2 – X-ray scattering intensity curves of lignocellulose sample (a) and carboxymethylated lignocellulose (b)**

**Таблица 3 – Результаты исследования образцов методом рентгеновской дифрактометрии**

**Table 3 – X-ray diffractometry results**

| Шифр образца | Размер кристаллитов, ОКР, Å в направлениях | | | Icr | Rwp, % |
|---|---|---|---|---|---|
| | [1̄10] | [110] | [100] | | |
| ЛЦ-Рис | 31,0 | 30,0 | 36,0 | 0,75 | 3,63 |
| КМЛЦ-Рис | 20,0 | 3,5 | 10,3 | 0,64 | 5,41 |

## Заключение

Проведена делигнификация рисовой соломы. В выделенном продукте содержание целлюлозы составило 89,2 %; лигнина – 6,7 %. Проведено карбоксиметилирование выделенного продукта с использованием МВИ-активации. Степень карбоксиметилирования составила 0,5.

Методом ИК-спектроскопии и РСА показано, что степень кристалличности лигноцеллюлозы составляет порядка 75-80 %. Высокая степень кристалличности определяет высокие прочностные характеристики материала, устойчивость к деформации. При карбоксиметилировании лигноцеллюлозы степень кристалличности снижается до 57-65 %.

Таким образом, при делигнификации и карбоксиметилировании происходит разориентация и искажение целлюлозных цепочек. Снижение степени кристалличности будет отражаться на

прочностных характеристиках материалов и их эластичности.

## Литература


1. J. Ni, T. Na, Ch. Haizhen, W Jinggang, Zh. Jin, N. Haining, *Bioresource Technology*. 191. 229-233 (2015). DOI: 10.1016/j.biortech.2015.05.036
2. S. Chen, Y. Xia, B. Zhang, H. Chen, G. Chen, S. Tang, *Journal of hazardous materials.* 408. 16-21 (2021). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124956
3. H.M. Zendrato, Y.S. Devi, N. Masruchin, N.J. Wistara, *Korean wood sci. technol.* 49. 4. 287–298 (2021). DOI: 10.5658/WOOD.2021.49.4.287
4. Sh. Huda, N. Reddy, D. Karst, W. Xu, W. Yang; Y. Yang, *Journal of Biobased Materials and Bioenergy.* 1. 2. 177-190. (2007). DOI: 10.1166/jbmb.2007.022
5. T. Aziz, A. Farid, F. Haq, M. Kiran, A. Ullah, K. Zhang, C. Li, S. Ghazanfar, H. Sun, R. Ullah, A. Amjad, M. Muhammad, M. Shah, N. Akhtar, S. Samy, H. Nashwa, S. Mennatalla, K. Soad, Al Jaouni, *Polymers*, *14*, 3206 (2022). DOI: 10.3390/polym14153206
6. Е.И. Макарова, В.В. Будаева, В.Н. Золотухин, И.В. Люханова, Л.А. Алешина, *Ползуновский вестник*. 3, 188-193 (2013);
7. M. Ioelovich, E. Morag, *Bioresources.* 6, 2818-2835 (2011). DOI: 10.15376/biores.6.3.2818-2835
8. M. Yoshida, Y. Liu, S. Uchida, K. Kawarada, Y. Ukagami, H. Ichinose, S. Kaneko, K. Fukuda, *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*. 2. 805-810 (2008); DOI: 10.1271/bbb.70689
9. N. Hausser, S. Marinkovic, B. Estrine, *Cellulose.* 18. 1521-1525 (2011); DOI: 10.1007/s10570- 011-9599-7
10. L.T. Fan, Y.H. Lee, D.H. Beardmore, *Biotechnol. Bioeng*. 22. 177-199 (1980); DOI: 10.1002/bit.260220113
11. J.S. Wilkie, Carl Nägeli and the fine structure of living matter. *Nature.* 190, 1145-1150 (1961); DOI: 10.1038/1901145a0
12. K.H. Meyer, L. Misch, Positions des atomes dans le nouveau modèle spatial de la cellulose. *Helvetica Chimica Acta.* 20, 232-244 (1937); DOI: 10.1002/hlca.19370200134
13. J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Пер. с англ. М.: Мир, 1984. С. 303.
14. И. В. Тышкунова, Д. Г. Чухчин, А. В. Малков, Е. В. Новожилов, Биотехнологии в химико-лесном комплексе: материалы международной научной конференции. 299-303 (2014).
15. Д.А. Яценко, Т.Б. Медведева, *Журнал структурной химии*. 60. 9 . 1490-1496 (2019).
16. Е.М. Подгорбунских, А.Л. Бычков, Н.В. Булина, О.И. Ломовский, *Журнал структурной химии.* 59. 1. 204-211 (2018).
17. Г.О. Мамажонов, Т.Т. Сафаров, Х.Ч. Мирзакулов, О.Ш. Кодиров, *Химия и химическая технология.*. 4. 62. 43-45 (2018).
18. Ю.Г. Скурыдин, Е. М. Скурыдина, *Системы. Методы. Технологии.* 4. 119-126 (2020); DOI: 10.18324/2077-5415-2020-4-119-126
19. М.Н. Денисова, А.Г. Огиенко, В.В. Будаева, *Химия растительного сырья.* 4. 19-27 (2012).
20. В.В. Литвяк, С.М. Бутрим, В.В. Москва, *Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология.* 53. 6. 78-82 (2010).
21. К.С. Момзякова, З.Т. Валишина, Т.Р. Дебердеев, А.А. Александров, А.А. Берлин, Р.Я. Дебердеев, *Все материалы. Энциклопедический справочник.* 11. 33-39 (2020); DOI: 10.31044/1994-6260-2020-0-11-33-39
22. S. Park, J.O. Baker, M.E. Himmel, P.A. Parilla, D. Johnson, *Biotechnol Biofuels* 3. 10 (2010); DOI: 10.1186/1754-6834-3-10
23. И.Ю. Ледвик, *Методы исследования целлюлозы. Рига.* 32-43 (1981).
24. Л.С. Кочева, О.В. Броварова, Н.А. Секушин, А.П. Карманов, Д.В. Кузьмин, *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал.* 5. 86-93 (2005). L.S. Kocheva, O.V. Brovarova, N.A. Sekushin, A.P. Karmanov, D.V. Kuzmin, *Lesnoy zhurnal-Forestry journal*. 5. 86-93 (2005).
25. J.S. Kim, Y.Y. Lee, T.H. Kim, *Bioresource technology*. 199. 42-48 (2016). DOI: 10.1016/j.biortech.2015.08.085
26. L. Yao, H. Yang, X. Meng, A.J. Ragauskas, *Frontiers in Energy Research.* 9. 804086 (2022). DOI: 10.3389/fenrg.2021.804086
27. Т.Ф. Борисова, Ю. Ф. Миляев, *Известия Тульского государственного университета. Естественные науки.* 1-2, 58-65 (2014).
28. А.М. Накып, Е. Н. Черезова, Ю. С. Карасева, А. И. Нуриев, *Вестник Технологического университета.* 26. 8. 58-63 (2023). DOI: 10.55421/1998-7072_2023_26_8_58
29. J.L. Koenig, *Advances in Polymer Science,* 54. 87-154 (1984). DOI: 10.1007/3-540-12591-4_6
30. X. Chen, J. Yu, Z. Zhang, C. Lu, *Carbohydrate Polymers*, 85, 1, 245-250 (2011). DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.02.022
31. Z. Zhang, C. Smith, W. Li, *Food Research International*, 65, 423-436 (2014). DOI: 10.1016/j.foodres.2014.05.068
32. К. С. Момзякова, Т. Р. Дебердеев, З. Т. Валишина, Р. Я. Дебердеев, А. В. Ибрагимов, *Физика волокнистых материалов: структура, свойства, высокие технологии и материалы (SMARTEX).* 1-2, 79-81 (2019);
33. К.С. Момзякова, Т.Р. Дебердеев, З.Т. Валишина А.В. Ибрагимов, Р.Я. Дебердеев, *Вестник технологического университета*. 22. 6. 75-78 (2019);
34. J.S. Wilkie, *Nature*, 190, 1145-1150 (1961). DOI: 10.1038/1901145a0
35. K.H. Meyer, L. Misch, *Helv Chim Acta.* 20, 232-244 (1937). DOI: 10.1002/hlca.19370200134
36. K. Nisizawa, *J Ferment Technol*, 51, 267-304 (1973);
37. T. Heinze, O.A. El Seoud, A. Koschella, *Cellulose derivatives: Synthesis, structure, and properties.* 479-531. (2018). DOI: 10.1007/978-3-319-73168-1_7
38. E. Pinto, W.N. Aggrey, P. Boakye, G. Amenuvor, Y.A. Sokama-Neuyam, M.K. Fokuo, H. Karimaie, K. Sarkodie, C. D. Adenutsi, S. Erzuah, M.A.D. Rockson, *Scientific African*. 18. 01078 (2022). DOI: 10.1016/j.sciaf.2021.e01078
39. 21. L.K. Altunina, L.D. Tikhonova, E.G. Yarmukhametova, *Eurasian Chemico-Technological Journal.* 3. 1. 49-53 (2001). DOI: 10.18321/ectj416
40. M. Nüchter, B. Ondruschka, W. Bonrath, A Gum, *Green chemistry.* 6. 3. 128-141 (2004). DOI: 10.1039/B310502D
41. Y Wu, Z Fu, D Yin, Q Xu, F Liu, C Lu, L Mao, *Green Chemistry.* 12, 4, 696-700 (2010). DOI: 10.1039/B917807D
42. M.Y. Cheprasova, V.I. Markin, N.G. Bazarnova, I.V. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. 38, 726–729 (2012). DOI: 10.1134/S1068162012070035
43. 25. J. Wang, J. Xi, Y. Wang, *Green Chemistry*. 17, 2, 737-751 (2015). DOI: 10.1039/C4GC02034K
44. E. Cherezova, Yu. Karaseva, A. Nakyp, A. Nuriev, B. Islambekuly, N. Akylbekov. *Polymers.* 16, 2, 282 (2024). DOI: 10.3390/polym16020282
45. A. Nakyp, E. Cherezova, Y. Karaseva, K. Shalmagambetov, A. Aleksandrov, R. Zhapparbergenov, N. Akylbekov, R. Turmanov, *Polymers*. *16*, 3208 (2024). DOI: 10.3390/polym16223208
46. 29. M.L. Nelson, R.T. O'Connor, *Journal of Applied Polymer Science.* 8, 3, 1311-1324 (1964). DOI: 10.1002/app.1964.070080322
47. C.Y. Liang, R.H. Marchessault, Journal of polymer science, 37, 385–395 (1959). DOI: 10.1002/pol.1959.1203713209

48. Dehant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R. Infrared spectroscopy of polymers. Moscow, Himiya Publ., 1976. 472 p. (in Russian)
49. M. Ioelovich, *Cellulose nanostructured natural polymer* Saarbrucken: Lambert Academic Publishing, 2014. 77 p.
50. S. Park, J.O. Baker, M.E. Himmel, P.A. Parilla, D.K. Johnson, *Biotechnology for biofuels*. 3, 1-10 (2010). DOI: 10.1186/1754-6834-3-10
51. K. Akatan, S. Kabdrakhmanova, T. Kuanyshbekov, Z. Ibraeva, A. Battalova, K.S. Joshy, S. Thomas, *Cellulose*, 29, 3787–3802 (2022). DOI: 10.1007/s10570-022-04527-4
52. G.J. Trifol, C. Sillard, D. Plackett, P. Szabo, J. Bras, A.E. Daugaard, *Cellulose*. 24, 1, 107–118 (2017). DOI: 10.1007/s10570-016-1097-5

## References

1. J. Ni, T. Na, Ch. Haizhen, W Jinggang, Zh. Jin, N. Haining, *Bioresource Technology*. 191. 229-233 (2015). DOI: 10.1016/j.biortech.2015.05.036
2. S. Chen, Y. Xia, B. Zhang, H. Chen, G. Chen, S. Tang, *Journal of hazardous materials.* 408. 16-21 (2021). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124956
3. H.M. Zendrato, Y.S. Devi, N. Masruchin, N.J. Wistara, *Korean wood sci. technol.* 49. 4. 287–298 (2021). DOI: 10.5658/WOOD.2021.49.4.287
4. Sh. Huda, N. Reddy, D. Karst, W. Xu, W. Yang; Y. Yang, *Journal of Biobased Materials and Bioenergy.* 1. 2. 177-190. (2007). DOI: 10.1166/jbmb.2007.022
5. T. Aziz, A. Farid, F. Haq, M. Kiran, A. Ullah, K. Zhang, C. Li, S. Ghazanfar, H. Sun, R. Ullah, A. Amjad, M. Muhammad, M. Shah, N. Akhtar, S. Samy, H. Nashwa, S. Mennatalla, K. Soad, Al Jaouni, *Polymers*, *14*, 3206 (2022). DOI: 10.3390/polym14153206
6. E.I. Makarova, V.V. Budaeva, V.N. Zolotukhin, I.V. Lyukhanova, L.A. Aleshina, *Polzunovskiy vestnik.* 3, 188-193 (2013);
7. M. Ioelovich, E. Morag, *Bioresources.* 6, 2818-2835 (2011). DOI: 10.15376/biores.6.3.2818-2835
8. M. Yoshida, Y. Liu, S. Uchida, K. Kawarada, Y. Ukagami, H. Ichinose, S. Kaneko, K. Fukuda *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*. 2. 805-810 (2008); DOI: 10.1271/bbb.70689
9. N. Hausser, S. Marinkovic, B. Estrine, *Cellulose.* 18. 1521-1525 (2011); DOI: 10.1007/s10570- 011-9599-7
10. L.T. Fan, Y.H. Lee, D.H. Beardmore, *Biotechnol. Bioeng*. 22. 177-199 (1980); DOI: 10.1002/bit.260220113
11. J.S. Wilkie, Carl Nägeli and the fine structure of living matter. *Nature.* 190, 1145-1150 (1961); DOI: 10.1038/1901145a0
12. K.H. Meyer, L. Misch, Positions des atomes dans le nouveau modèle spatial de la cellulose. *Helvetica Chimica Acta.* 20, 232-244 (1937); DOI: 10.1002/hlca.19370200134
13. J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 1984. P. 303.
14. I. V. Tyshkunova, D. G. Chukhchin, A. V. Malkov, E. V. Novozhilov, Biotechnology in the chemical-forestry complex: materials of the international scientific conference. 299-303 (2014).
15. D.A. Yatsenko, T.B. Medvedeva, *Journal of Structural Chemistry*. 60. 9 . 1490-1496 (2019).
16. E.M. Podgorbunskikh, A.L.Bychkov, N.V. Bulina, O.I. Lomovskii, *Journal of Structural Chemistry.* 59, 201-208 (2018).
17. G.O. Mamajonov, T.T. Safarov, H.Ch. Mirzakulov, O.Sh. Kodirov, *Chemistry and chemical technology*. 4. 62. 43-45 (2018).
18. Yu.G. Skurydin, E.M. Skurydina, Systems. Methods. Technologies. 4. 119-126 (2020); DOI: 10.18324/2077-5415-2020-4-119-126
19. M.N. Denisova, A.G. Ogienko, V.V. Budaeva, *Khimija rastitel'nogo syr'ja.* 4. 19-27 (2012).
20. V. V. Litvyak, S. M. Butrim, V. V. Moskva, *ChemChemTech.*. 53. 6. 78-82 (2010).
21. K.S. Momzyakova, Z.T. Valishina, T.R. Deberdeev, A.A. Alexandrov, A.A. Berlin, R.Ya. Deberdeev, *Polym. Sci. Ser.* DOI: 10.1134/S1995421221020222
22. S. Park, J.O. Baker, M.E. Himmel, P.A. Parilla, D. Johnson, *Biotechnol Biofuels* 3. 10 (2010); DOI: 10.1186/1754-6834-3-10
23. I.Yu. Ledvik, *Methods of cellulose research. Riga*, 32-43 (1981).
24. L.S. Kocheva, O.V. Brovarova, N.A. Sekushin, A.P. Karmanov, D.V. Kuzmin, *Lesnoy zhurnal-Forestry journal*. 5. 86-93 (2005).
25. J.S. Kim, Y.Y. Lee, T.H. Kim, *Bioresource technology*. 199. 42-48 (2016). DOI: 10.1016/j.biortech.2015.08.085
26. L. Yao, H. Yang, X. Meng, A.J. Ragauskas, *Frontiers in Energy Research.* 9. 804086 (2022). DOI: 10.3389/fenrg.2021.804086
27. T. F. Borisova, Yu. F. Milyaev, *Bulletin of the Tula State University. Natural Sciences*. 1-2, 58-65 (2014).
28. А.М. Накып, Е. Н. Черезова, Ю. С. Карасева, А. И. Нуриев, *Вестник Технологического университета.* 26. 8. 58-63 (2023). DOI: 10.55421/1998-7072_2023_26_8_58
29. J.L. Koenig, *Advances in Polymer Science,* 54. 87-154 (1984). DOI: 10.1007/3-540-12591-4_6
30. X. Chen, J. Yu, Z. Zhang, C. Lu, *Carbohydrate Polymers*, 85, 1, 245-250 (2011). DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.02.022
31. Z. Zhang, C. Smith, W. Li, *Food Research International*, 65, 423-436 (2014). DOI: 10.1016/j.foodres.2014.05.068
32. K. S. Momzyakova, T.R. Deberdeev, Z.T. Valishina, R.Ya. Deberdeev, A.V. Ibragimov, *Physics of fibrous materials: structure, properties, high technologies and materials (SMARTEX).* 1-2, 79-81 (2019);
33. K. S. Momzyakova, T.R. Deberdeev, Z.T. Valishina A.V. Ibragimov, R.Ya. Deberdeev, *Herald of Technological University.* 22. 6. 75-78 (2019);
34. J.S. Wilkie, *Nature*, 190, 1145-1150 (1961). DOI: 10.1038/1901145a0
35. K.H. Meyer, L. Misch, *Helv Chim Acta.* 20, 232-244 (1937). DOI: 10.1002/hlca.19370200134
36. K. Nisizawa, *J Ferment Technol*, 51, 267-304 (1973);
37. T. Heinze, O.A. El Seoud, A. Koschella, *Cellulose derivatives: Synthesis, structure, and properties.* 479-531. (2018). DOI: 10.1007/978-3-319-73168-1_7
38. E. Pinto, W.N. Aggrey, P. Boakye, G. Amenuvor, Y.A. Sokama-Neuyam, M.K. Fokuo, H. Karimaie, K. Sarkodie, C. D. Adenutsi, S. Erzuah, M.A.D. Rockson, *Scientific African*. 18. 01078 (2022). DOI: 10.1016/j.sciaf.2021.e01078
39. 21. L.K. Altunina, L.D. Tikhonova, E.G. Yarmukhametova, *Eurasian Chemico-Technological Journal.* 3. 1. 49-53 (2001). DOI: 10.18321/ectj416
40. M. Nüchter, B. Ondruschka, W. Bonrath, A Gum, *Green chemistry.* 6. 3. 128-141 (2004). DOI: 10.1039/B310502D
41. Y Wu, Z Fu, D Yin, Q Xu, F Liu, C Lu, L Mao, *Green Chemistry.* 12, 4, 696-700 (2010). DOI: 10.1039/B917807D
42. M.Y. Cheprasova, V.I. Markin, N.G. Bazarnova, I.V. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. 38, 726–729 (2012). DOI: 10.1134/S1068162012070035
43. 25. J. Wang, J. Xi, Y. Wang, *Green Chemistry*. 17, 2, 737-751 (2015). DOI: 10.1039/C4GC02034K
44. E. Cherezova, Yu. Karaseva, A. Nakyp, A. Nuriev, B. Islambekuly, N. Akylbekov. *Polymers.* 16, 2, 282 (2024). DOI: 10.3390/polym16020282
45. A. Nakyp, E. Cherezova, Y. Karaseva, K. Shalmagambetov, A. Aleksandrov, R. Zhapparbergenov, N. Akylbekov, R.

Turmanov, *Polymers*. *16*, 3208 (2024). DOI: 10.3390/polym16223208
46. 29. M.L. Nelson, R.T. O'Connor, *Journal of Applied Polymer Science.* 8, 3, 1311-1324 (1964). DOI: 10.1002/app.1964.070080322
47. C.Y. Liang, R.H. Marchessault, Journal of polymer science, 37, 385–395 (1959). DOI: 10.1002/pol.1959.1203713209
48. Dehant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R. Infrared spectroscopy of polymers. Moscow, Himiya Publ., 1976. 472 p. (in Russian)
49. M. Ioelovich, *Cellulose nanostructured natural polymer* Saarbrucken: Lambert Academic Publishing, 2014. 77 p.
50. S. Park, J.O. Baker, M.E. Himmel, P.A. Parilla, D.K. Johnson, *Biotechnology for biofuels*. 3, 1-10 (2010). DOI: 10.1186/1754-6834-3-10
51. K. Akatan, S. Kabdrakhmanova, T. Kuanyshbekov, Z. Ibraeva, A. Battalova, K.S. Joshy, S. Thomas, *Cellulose*, 29, 3787–3802 (2022). DOI: 10.1007/s10570-022-04527-4
52. G.J. Trifol, C. Sillard, D. Plackett, P. Szabo, J. Bras, A.E. Daugaard, *Cellulose*. 24, 1, 107–118 (2017). DOI: 10.1007/s10570-016-1097-5.

---

© **А. М. Накып –** ассистент каф. Технологии синтетического каучука (ТСК), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, abdirakym1994@mail.ru; **Е. Н. Черезова** – д.х.н., профессор, каф. ТСК, КНИТУ, cherezova59@mail.ru; **Ю. С. Карасева** – к.т.н., доцент, каф. Химической технологии переработки эластомеров, КНИТУ, karaseva_j@mail.ru.

© **A. M. Nakyp** – Assistent of the department of Technology of Synthetic Rubber (TSR), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, abdirakym1994@mail.ru; **E. N. Cherezova** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor of the TSR department, KNRTU, cherezova59@mail.ru; **Yu. S. Karaseva** – PhD (Technical Sci.), Assistant Professor of the department of Chemistry and Processing Technology of Elastomers, KNRTU, karaseva_j@mail.ru.

УДК 678.5.046 DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_46

**Г. Р. Хусаинова, М. Ф. Галиханов**

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БЕЖЕВОГО КОНЦЕНТРАТА НА КОМПЛЕКС СВОЙСТВ ПОЛИПРОПИЛЕНА

*Ключевые слова: полипропилен, бежевый суперконцентрат, пигмент, показатель текучести расплава, физико-механические свойства.*

*В исследовании приведен обзор работ, посвященных влиянию пигментов на реологические, деформационно-прочностные, диэлектрические, теплофизические свойства и коэффициент усадки, а также температурные свойства полипропилена. Было выявлено, что пигменты оказывают значительное влияние на структуру и свойства полипропилена, что необходимо учитывать при применении изделий на его основе. Целью исследования являлась оценка влияния суперконцентрата на комплекс свойств (механических, реологических) полипропилена. В качестве объекта исследования использовался полипропилен марки 1316М (PP 1316M) (гомополимер пропилена) с ПТР = 8 г/10 мин и модулем упругости при изгибе 1250 МПа. В качестве добавки использовали бежевый суперконцентрат для полимеров Polycolor Beige 04035 на основе полиэтилена с 56-60 %-ным содержанием красящего вещества, ПТР = 28-43 г/10 мин, термостойкостью = 220-260°С и светостойкостью = 5-6. Полученные в ходе эксперимента данные показали, что введение бежевого концентрата в полипропилен привело к достаточно резкому росту значений его показателя текучести расплава. Был сделан вывод, что суперконцентрат содержит краситель, а не пигмент. Эксперимент также показал, что введение бежевого концентрата в полипропилен привело к снижению показателя предела прочности при растяжении. Снижение физико-механических свойств композиции полипропилена при введении и увеличении содержания мастербатча на основе полиэтилена закономерно из-за различий как в химическом, так и пространственном строении смешиваемых полимеров. В связи с этим был сделан вывод, что полиэтиленовый суперконцентрат не совсем подходит для полипропилена, несмотря на то, что производитель позиционирует данный мастербатч как универсальный для всех полиолефинов. Эксперимент показал, что бежевый суперконцентрат для полимеров Polycolor Beige 04035 на основе полиэтилена незначительно ухудшает качество полипропилена. Для практического применения полипропиленовых композиций рекомендуется добавлять минимальное количество мастербатча, достаточного для придания необходимой окраски (исходя из значений укрывистости красителя).*

**G. R. Khusainova, M. F. Galikhanov**

# THE STUDY OF THE PIGMENTS INFLUENCE ON THE COMPLEX OF POLYPROPYLENE PROPERTIES

*Keywords: polypropylene, beige superconcentrate, pigment, melt flow index, physical and mechanical properties.*

*The study provides an overview of works devoted to the influence of pigments on the rheological, deformation-strength, dielectric, thermal-physical properties and shrinkage coefficient, as well as the temperature properties of polypropylene. It was found that pigments have a significant effect on the structure and properties of polypropylene, which must be taken into account when using products on its basis. The aim of the study was to assess the effect of the superconcentrate on the complex of properties (mechanical, rheological) of polypropylene. The object of study is Polypropylene grade 1316M (PP 1316M) (propylene homopolymer) with MFI = 8 g/10 min and a flexural modulus of 1250 MPa. The beige superconcentrate for polymers Polycolor Beige 04035 based on polyethylene with 56-60% content of coloring matter, MFI = 28-43 g/10 min, heat resistance = 220-260°C and light fastness = 5-6 was used as an additive. The data we obtained during the experiment showed that the introduction of the beige concentrate into polypropylene led to a fairly sharp increase in the values of its melt flow index. It was concluded that the superconcentrate contains a dye, not a pigment. The experiment also showed that the introduction of the beige concentrate into polypropylene led to a decrease in the tensile strength. A decrease in the physical and mechanical properties of the PP composition upon the introduction and increase in the content of the PE-based masterbatch is natural, due to the differences in both the chemical and spatial structure of the mixed polymers. In this regard, it was concluded that the polyethylene superconcentrate is not quite suitable for polypropylene, despite the fact that the manufacturer states that this masterbatch is universal for all polyolefins. Our experiment showed that the beige superconcentrate for polymers Polycolor Beige 04035 based on polyethylene slightly worsens the quality of polypropylene. For the practical use of polypropylene compositions, it is recommended to add a minimum amount of masterbatch sufficient to impart the required color (based on the values of the dye's hiding power).*

## Введение

Цвет является одним из основных параметров, определяющих эстетические свойства изделия. Как правило, придание цвета полимерным композициям, и, следовательно, изделиям из них, осуществляют смешением исходного полимера с концентратом, состоящим из этого же полимера и 15-25 об.% (40-60 масс.%) пигмента или красителя. Разработка рецептуры красящего концентрата начинается с выбора красящих веществ. Критериями, по которым отбираются красящие вещества являются термическая и химическая стойкость, устойчивость к миграции, токсичность, свето- и атмосферостойкость. Для изделий с высокими эксплуатационными свойствами и жесткими допусками по размерной стабильности важным является вопрос влияния пигментов на свойства окрашенного материала [1].

Полиолефины, в частности полипропилен (ПП), являются одними из крупнотоннажных полимеров, который используется для изготовления различных изделий. ПП и композиции на его основе широко применяются для производства литьевых и экструзионных изделий, безнапорных и водонапорных труб, для получения ответственных деталей технического назначения и многих других. ПП в виде многослойных неметаллизированных пленок также используется для упаковки пищевых продуктов (бакалея, хлебобулочные изделия, кондитерские изделия и т.д.) и товаров (цветов, канцелярских изделий и т.п.).

По своей физико-химической природе полиолефины – бесцветные полимеры, поэтому для придания изделиям из них привлекательных декоративных свойств широко используется способ окрашивание в массе [2]. При этом обычно полимер и концентрат смешивают при высоких температурах, в расплаве. Современная химическая промышленность предлагает огромный выбор красящих веществ (как органических, так и неорганических), в том числе и для окрашивания полимеров. Между тем, далеко не все из них по своим техническим характеристикам пригодны для окрашивания инженерных пластмасс. При окрашивании, к примеру, полимерных труб, основные проблемы могут быть связаны с особенностями их состава, условиями переработки и эксплуатации, а также требованиями, предъявляемыми к их маркировке. Но самое главное – наполнители, входящие в состав концентрата, могут оказывать большое влияние на свойства, эксплуатационные характеристики полимера. Таким образом, при разработке рецептуры окраски необходимо учитывать множество различных факторов.

Влиянию пигментов на реологические свойства полипропилена посвящены работы [3, 4]. В статье Жансаковой К.С. с соавт. [3] показано, что введение черного пигмента – технического углерода (ТУ) в ПП привело к увеличению показателя текучести расплава (ПТР) полимера на 0,8 г/10 мин при введении 0,5% технического углерода, на 0,6 г/10 мин при введении 1% ТУ. При введении 10% пигмента ПТР уменьшился на 0,3 г/10 мин. Вторая стадия экструдирования при изготовлении композита повлияла сильнее на рост ПТР. Наибольшее увеличение ПТР наблюдалось при введении 1% технического углерода (на 1,1 г/10 мин), а при введении 10% технического углерода на 0,3 г/10 мин. При введении других марок технического углерода наблюдалась в целом такая же картина.

Влиянию одних из наиболее крупнотоннажных органических пигментов, а именно, фталоцианиновых пигментов (ФЦП), посвящены исследования [4]. Авторами выявлено, что введение в полипропилен ФЦП от 0,05 до 1% ведет к повышению показателя текучести расплава с 10 до 11 г/10 мин.

К сожалению, авторы работ [3, 4] не привели объяснений наблюдаемых закономерностей.

Влиянию пигментов на деформационно-прочностные характеристики полипропилена посвящена значительная часть исследований [5-15]. В исследовании [5] было выявлено, что органический пигмент фталоцианин меди является эффективным зародышеобразователем и его включение в ПП в количестве 0,5 % ускоряет общую кинетику кристаллизации, в то время как неорганический пигмент ультрамариновый синий не является эффективным зародышеобразователем. Вязкоупругие свойства, полученные в ходе испытаний на колебательный сдвиг показали две разные реакции для смесей пигмента и полимера до кристаллизации в переохлажденном расплаве. Частицы неорганического пигмента увеличивают эластичность расплава перед кристаллизацией, тогда как органический пигмент действует как смягчающий агент. Высокая способность органического пигмента к зародышеобразованию связана с химическим и физическим строением пигмента, позволяющим агломерировать первичные частицы, снижая поверхностную энергию адсорбции молекул полимера. Однако сильный зародышеобразующий эффект пигментов может вызвать коробление и усадку деталей, отлитых под давлением. Исследователи выявили, что неорганический пигмент увеличивает модуль упругости чистого ПП, в то время как неорганический пигмент уменьшил его модуль упругости и модуль потерь [5].

В работе [6] показано, что введение минерального дисперсного наполнителя охры на свойства полипропилена приводит к заметному увеличению модуля упругости при растяжении. Показано, что функции имеют экстремум-максимум, который достигается при содержании наполнителя при 10,67% ($E_{р\ макс}$ =1661,6 МПа).

В работах [7-9] доказано положительное влияние смешанных железооксидных пигментов (СЖП) на увеличение прочностных характеристик вторичного ПП. В исследовании [7] выявлено, что 6 % содержание СЖП во вторичном ПП дает более высокие физико-механические показатели, чем 0,2%, 4% и 8%-ное его содержание. Испытания на изгиб показали, что максимальная прочность соответствует образцам, где содержание пигмента составляет 4% (напряжение при разрыве 49 МПа). К сожалению, авторы не назвали причины изменения свойств полимера при наполнении.

В исследовании [8] показано, что модифицированный вторичный ПП выдерживает гораздо большие механические напряжения без разрушения, о чем говорят испытания окрашенного ПП с содержанием СЖП 15 и 40% на релаксацию напряжения в интервале температур от 20 до 110 °С. Это объясняется тем, что модификация позволяет улучшить структуру материала, делая его более прочным и устойчивым к воздействию внешних нагрузок.

В исследовании [9] установлено, что оптимальное содержание СЖП во вторичном ПП составляет 4% по всем физико-механическим параметрам. При таком содержании пигмента прочность при изгибе ПП

выше на 14,3%, что является максимальным показателем среди значений от 2 до 8%. Результаты исследования показали, что такая модификация значительно улучшает прочностные характеристики материала, делая его более устойчивым к различным нагрузкам и воздействиям. Авторы также делают вывод, что пигмент можно применять как модифицирующую добавку для повышения прочностных характеристик вторичного ПП.

Любимов А.Г. и Мануленко А.Ф. [10] доказали, что суперконцентраты неорганических пигментов различной химической природы (пигменты Желтый 34, красный 104, Синий 29, Зеленый 7) по-разному влияют на степень кристалличности гомополимера ПП, несмотря на то, что размер частиц пигментов примерно одинаковый. Приведенные зависимости физико-механических характеристик ПП от содержания суперконцентратов пигментов показывают резкое снижение деформации при пределе прочности. Авторы объясняют резкое снижение деформационных свойств ПП при введении небольшого количества неорганического пигмента тем, что при кристаллизации ПП избыток частичек пигмента выдавливается в аморфную область, что приводит к резкому уменьшению свободного объема и конформационной подвижности макромолекул. Поэтому при приложении нагрузки на материал движение сферолитов друг относительно друга затруднено, также резко ограничена подвижность макромолекул в аморфной области. Из-за ограничения подвижности сферолитов и макромолекул друг относительно друга материал перестает испытывать пластическую деформацию при нагрузке (или она резко снижается), начинает происходить хрупкое разрушение материала, что нежелательно для изделий технического назначения, которые испытывают динамические нагрузки, и совершенно недопустимо для высокоориентированных экструзионных изделий. Вышеперечисленные факторы приводят к уменьшению деформационных характеристик материала [11, 12].

В работе [3] показано, что введение технического углерода (от 0,5 до 10%) в ПП привело к уменьшению относительного удлинения при разрыве, модуля упругости и увеличению прочности при растяжении.

Влияние β- и γ-хинакридоновых пигментов на увеличение модуля упругости изотактического ПП выявлено в работе [13]. Введение небольшого количества пигмента (0,01 мас.%) в полукристаллическую полимерную матрицу, такую как изотактический полипропилен, может привести к сильной модификации ее механических и термических свойств, а также морфологии. Пигменты β- и γ-хинакридоны показали высокую эффективность нуклеации во время модификации изотактического ПП. Добавление обоих пигментов привело к повышению температуры кристаллизации; однако их присутствие в полипропиленовой матрице вызывало различные эффекты кристаллизации.

Образцы, модифицированные β-хинакридоном показали несколько более высокий модуль упругости, чем образцы, содержащие γ – хинакридон, а наибольший рост произошел при введении 0.05% -хинакридона. Это объясняется тем, что β-хинакридон (ER-01) действует как сильный зародышеобразователь β-фазы, тогда как γ-хинакридон (E5B) можно охарактеризовать как низкоэффективный зародышеобразовательβ -фазы. Его способность к β-нуклеации намного меньше, чем у другого класса γ-хинакридона (E3B), описанного в литературе. Колоризационная способность обоих рассматриваемых хинакридоновых пигментов была одинаковой, и даже самое незначительное количество модификатора приводило к сильным изменениям цвета.

Авторы [14] показали, что введение порошковых пигментов (фталоцианин меди, и азопигментов Irgalite Blue GBP, Irgalite Yellow WSR, Irgalite Rubine 4BP, Irgalite Rubine 2BP) и мастербатчей (желтовато-коричневый, синий, желтый и черный) привело к снижению прочностных свойств ПП. Это объясняется тем, что частицы и агломераты пигмента действовали как слабые места внутри волокна. На свойства растяжения также отрицательно может влиять разложение полимера в присутствии пигментов. В ходе эксперимента нити ПП, пигментированные порошковым красителем, часто ломались в процессе вытяжки из-за неравномерного распределения пигмента в полимерной матрице.

В исследовании [15] были изучены свойства композиций полипропилена с двумя изготовленными высокотермостойкими желтыми гибридными пигментами на основе глинистых минералов висмута в сочетании с процессами осаждения и отжига с использованием галлуазита (Hal) и каолина (Kal) соответственно. После введения в полипропилен гибридных пигментов висмутового желтого на основе глинистых минералов полученные композиты показали хорошие механические свойства по сравнению с полипропиленом и полипропиленом, армированным висмутовым желтым, что в основном объясняется синергическим эффектом между глинистыми минералами и висмутовым желтым. Прочность на изгиб ПП увеличилась на 56,5% и 82,5% после добавления 2,0 мас.% Hal-HP и 1,0 мас.% Kal-HP по сравнению с чистым ПП соответственно. По сравнению с ПП, армированным 0,5 мас. % BiVO4, прочность ПП на изгиб увеличилась на 24,6 и 45,4 % после введения 2,0 мас. % Hal-HP и 1,0 мас. % Kal-HP соответственно. Основываясь на приведенных выше результатах, добавление гибридных пигментов способствовало улучшению ударной вязкости ПП, что было подтверждено испытанием на изгиб ПП, армированного 0,5 мас.% BiVO4 и 1,0 мас.% Kal-HP. Это явление в основном объяснялось включением глинистых минералов, которые могли эффективно улучшить механическое поведение полимера благодаря его высокому соотношению размеров и превосходной механической прочности.

Влияние пигментов на рост электропроводности полипропилена раскрыто в работах [16,17]. В статье [16] описаны результаты получения градиентных полимерных композиционных материалов путём

смешения технического углерода (сажи) и полипропилена в расплаве с помощью компаундера и дальнейшего термопрессования. Термически обработанные материалы обладали повышенной поверхностной электропроводностью по сравнению с исходными. В исследовании Степашкина А.С. и др. [17] доказано, что увеличение концентрации технического углерода в изотактическом полипропилене (13-17% для пленочных образцов и 23-27% для блочных) наблюдается порог протекания электрического сопротивления, т.е. при высоких концентрациях наполнителя он ведет себя как проводящий материал.

Способность композиций ПП и пигментов выдерживать испытания на атмосферные воздействия изучено в работах [18, 19]. В исследовании [18] доказано, что введение неорганических пигментов, содержащих оксид железа, диоксид титана и оксид цинка, в оболочечный слой древесно-полимерных композитов может существенно повысить их устойчивость к атмосферным воздействиям. Было выявлено, что композит, содержащий диоксид титана, лучше стабилизирует цвет, чем другие пигменты. Было также обнаружено, что содержание неорганических пигментов в композитах снижает плотность поверхности трещин, что объясняется способностью пигментов экранировать УФ-излучение. Испытания образцов на растяжение показали, что атмосферное старение снизило предел прочности при растяжении и модуль упругости всех композитов, кроме композитов, содержащих оксид цинка, который сохранил свои деформационно-прочностные свойства. Причины снижения механических свойств объясняются фотодеградацией поверхностного слоя и поглощением влаги композитами в процессе атмосферного старения.

В работе [19] доказано, что введение оксида титана привело к снижению деградации ПП до минимального уровня в пределах 0,3 мм от поверхности как в нестабилизированном, так и стабилизированном (HALS) полимера. По мнению авторов, добавление пигмента $TiO_2$ вызывает сильное снижение молекулярной деградации предположительно потому, что он блокирует проникновение ультрафиолета и ограничивает фотодеградацию узкой зоны на поверхности [20].

Влияние пигментов на теплофизические свойства и коэффициент усадки полипропилена рассматривается в работах [4, 6, 20-22]. В работе [4] выявлено, что введение ФЦП в изотактический ПП увеличивает температуру кристаллизации, что свидетельствует о выраженном нуклеирующем действии ФЦП на изотактический ПП. Небольшое увеличение температуры плавления на 1-2 °C, сопровождающееся ростом энтальпии плавления свидетельствует о росте степени кристалличности окрашенного ПП, что улучшает прочность, термостойкость и устойчивость к УФ-излучению. Также было выявлено, что введение ФЦП увеличивает технологическую усадку изотактического ПП, которая возникает из-за разницы в коэффициентах термического расширения полимера и красителя. При охлаждении расплава ПП после окрашивания происходит уменьшение его объема, что приводит к деформации и изменению размеров изделия.

В исследовании [6] показано, что влияние охры на усадку изделий прямо пропорционально количеству вводимого ПП, а краситель влияет на свойства композиции только в случае введения порядка 5-10%. Авторы объясняют усадку изделий тем, что при нагревании ПП расширяется, а охра сжимается, а затем начинает расширяться. Это приводит к возникновению натяжений и деформаций в образце, что вызывает усадку. Таким образом, из-за того, что ПП имеет меньшую усадочную способность, при введении доли охры происходит рост усадки из-за разницы физико-химических свойств ПП и красителя.

В статье [20] авторы обратили внимание на то, что с ростом содержания синего фталоцианинового пигмента в ПП увеличиваются его теплофизические характеристики. Это связано с тем, что пигмент обладает высокой теплопроводностью и способен увеличить контактную площадь между молекулами полимера, что в свою очередь способствует более эффективному отведению тепла. Таким образом, добавление пигмента улучшает тепловые характеристики ПП и делает его более устойчивым к высоким температурам.

В работе [21] выявлено, что добавление пигментов оказало значительное влияние на измеренную усадку изотактического ПП, полученного литьем под давлением. В исследовании использовались - органический красный пигмент хинакридон; фиолетовый мастербатч, содержащий органический красный хинакридон (R 122) и два неорганических пигмента синий ультрамарин (синий 29) и белый (TiO2); красный органический пигмент R1 и неорганический $TiO_2$ (белый 6) и два белых пигмента W1 и W2, содержащие $TiO_2$.

Были зафиксированы значения усадки от 1,4% до 1,53% для пигментированного ПП по сравнению с 1,39% для чистого ПП. Было обнаружено, что мастербатчи, содержащие хинакридон и дикетопирролопиррольные пигменты вызывают наибольшие сдвиги как температуры начала кристаллизации, так и усадки.

В статье [22] рассмотрено использование термохромных лейкокрасителей, работающих по принципу внутримолекулярной перегруппировки и представляющих собой композицию из красителя, проявителя цвета и гидрофобных нелетучих органических растворителей. Эти красители подходят для текстильных изделий, так как их термохромный переход зависит от температуры плавления растворителей, и обладают многократной обратимостью. Количество вносимого красителя варьируется от 2 до 8-10%, так как введение 10% и более термохромного красителя в полимер снижает механическую прочность волокон до двух раз, а удлинение при разрыве до 1,5 раз.

В статьях работах [23, 24] показано положительное влияние белых пигментов на электретные свойства полипропилена.

Влияние красителя на температурные свойства ПП раскрыто в работе [13]. Как было указано выше, введение небольшого количества пигмента (0,01 мас.%) в изотактический полипропилен приводит к сильной модификации ее термических свойств. Пигменты β - и γ-хинакридоны показали высокую эффективность нуклеации во время модификации изотактического ПП. Добавление обоих пигментов привело к повышению температуры кристаллизации. Присутствие пигментов может нарушить регулярную упаковку полимерных цепей, что приведет к изменению кристалличности и термических свойств материала. Кроме того, пигменты могут действовать как зародышеобразователи, способствуя образованию более мелких и более однородных кристаллитов, тем самым улучшая механические свойства композиционного материала. Авторы также предполагают, что дисперсия пигментов внутри полимерной матрицы может влиять на морфологию поверхности материала, приводя к изменению его общих свойств.

Таким образом, пигменты оказывают значительное влияние на структуру и свойства полипропилена, что необходимо учитывать при применении изделий на его основе. Исследования в этой области — актуальны.

Цель настоящей работы – оценить влияние суперконцентрата на комплекс свойств (механических, реологических) полипропилена.

## Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования использовался полипропилен марки 1316М (PP 1316M) (гомополимер пропилена) с ПТР = 8 г/10 мин и модулем упругости при изгибе 1250 МПа. В качестве добавки использовали бежевый суперконцентрат для полимеров PolycolorBeige 04035 на основе полиэтилена с 56-60 %-ным содержанием красящего вещества, ПТР = 28-43 г/10 мин, термостойкостью = 220-260°С и светостойкостью = 5-6.

Были приготовлены 5 композиций из полипропилена и красителя в следующих пропорциях:

1) Исходный (не наполненный) ПП;
2) ПП+2% концентрата;
3) ПП+4% концентрата;
4) ПП+6% концентрата;
5) ПП+8% концентрата.

Смешение полипропилена с концентратом проводили на лабораторном смесителе“Plasti-Corder” фирмы «Брабендер» с трехгранными роторами и объемом рабочей камеры 40 см$^3$ с последующей вальцовкой. Параметры смешения: температура 190 ℃, скорость вращения роторов– 60 об/мин.

Приготовление пластин из полипропилена и полученных композиций выполняли с помощью термогидравлического пресса горячего изостатического прессования полимеров марки GT-7014-H10C с нагрузкой до 155 тонн с водяной системой охлаждения и жидкокристаллической панелью управления. Параметры прессования: температура – 230 ℃, предварительный прогрев –10 минут, время прессования – 2 минуты, время охлаждения – 2 минуты, давление – 15 тонн.

Определение показателя текучести расплава полипропилена и полученных композиций проводилось на приборе ИИРТ-М. ПТР полученных образцов определялся в соответствии с ГОСТ 11645-73 при температуре 230 ℃ и массе груза 2,16 кг с внутренним диаметром капилляра (2,095+0,005) мм. Время выдержки материала в нагретом приборе – 2мин.

Механические свойства композиций исследовались с помощью двухколонной универсальной испытательной машины серии UGT-AI7000-S.

## Результаты и их обсуждение

Введение бежевого концентрата в полипропилен привело к достаточно резкому росту значений его показателя текучести расплава (рис. 1).

**Таблица 1 – Показатель текучести расплава (ПТР, г/10мин) полипропилена и его композиций с бежевым суперконцентратом**

**Table 1 – Melt flow index (MFI, g/10min) of polypropylene and its compositions with beige superconcentrate**

| Содержание СК, % мас. | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 2 | 4 | 6 | 8 |
| 5,78 | 7,64 | 10,3 | 10,4 | 12,8 |




**Рис. 1 – Зависимость значений показателя текучести расплава от количества введенного в полипропилен бежевого концентрата**

**Fig. 1 – Dependence of the values of the melt flow index on the amount of beige concentrate introduced into polypropylene**

Введение бежевого концентрата в полипропилен привело к уменьшению значений его предела прочности при растяжении. При всех содержаниях композиций ПП и бежевого концентрата показатели

предела прочности при растяжении примерно одинаковые (рис. 2).

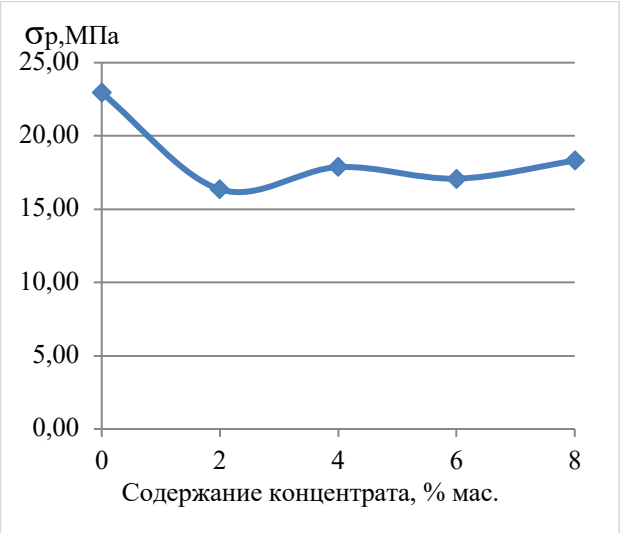



**Рис. 2 – Зависимость значений показателя предела прочности при растяжении от количества введенного в полипропилен бежевого концентрата**

**Fig. 2 – Dependence of values of tensile strength index on the amount of beige concentrate introduced into polypropylene**

Введение бежевого концентрата в полипропилен привело к росту значений его показателей относительного удлинения при растяжении, кроме образцов с его 8 %-ным содержанием. Наибольший рост относительного удлинения при растяжении показали образцы с 4% и 6%-ным содержанием бежевого концентрата (рис. 3).

Те же показатели были получены [7, 9] при испытании композиций СЖП и ПП на изгиб, что максимальная прочность композиций соответствует образцам, где содержание пигмента составляет 4%.

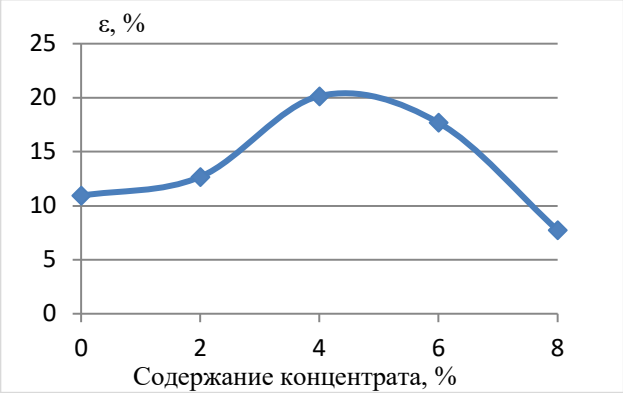



**Рис. 3 – Зависимость значений показателя относительного удлинения при растяжении от количества введенного бежевого концентрата**

**Fig. 3 – Dependence of tensile elongation values on the amount of injected beige concentrate**

Нередко для многих переработчиков остро встает вопрос о способах увеличения ПТР полипропилена. Это особенно становится актуально в периоды дефицита высокотекучих марок. Повышение показателя текучести расплава полипропилена является важным инструментом для оптимизации процесса переработки и повышения качества готовых изделий. Специальные добавки, модификаторы, могут изменять структуру полимера и повышать его текучесть, но важно отметить, что повышение ПТР может влиять на его механические свойства и стойкость к температурным воздействиям. Например, в приведенном эксперименте, введение бежевого концентрата в полипропилен привело к снижению показателя предела прочности при растяжении (рис. 2).

Снижение физико-механических свойств композиции ПП при введении и увеличении содержания мастербатча на основе ПЭ закономерно, что можно объяснить ограниченной совместимостью двух полимеров ПП и ПЭ, вызванной различием как в химическом, так и пространственном строении смешиваемых полимеров. В связи с этим можно сделать вывод, что полиэтиленовый суперконцентрат не совсем подходит для полипропилена, несмотря на то, что производитель позиционирует данный мастербатч как универсальный для всех полиолефинов.

Эксперименты показали, что введение бежевого концентрата в полипропилен привело к достаточно резкому росту значений его показателя текучести расплава. Исходя из этого, мы можем сделать вывод, что суперконцентрат содержит краситель, а не пигмент. При введении пигментов, в качестве которых выступают высокодисперсные порошки, как правило, ПТР полимера снижается.

Нами также было выявлено в ходе эксперимента, что метод переработки полимера не меняется – интервал 6-13 г/10 минут позволяет перерабатывать все исследуемые композиции одним и тем же способом.

Проведенный эксперимент показал незначительное ухудшение прочностных характеристик полипропилена, о чем свидетельствует кривая «прочность-деформация» для композиции ПП с 2 % суперконцентрата (рис. 4).

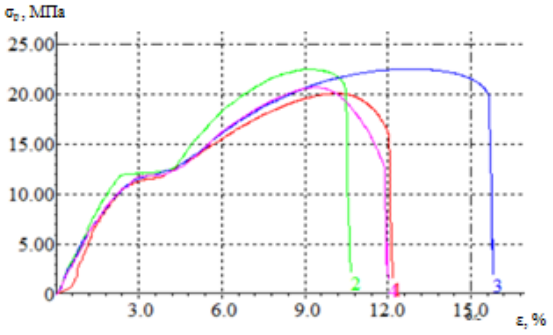



**Рис. 4 – Кривая «прочность-деформация» для композиции полипропилена с 2 % бежевого суперконцентрата (4 образца)**

**Fig. 4 – Strength-strain curve for polypropylene composite with 2 % beige superconcentrate (4 samples)**

Если для исходного полипропилена значение разрушающего напряжения при растяжении составляет 22,9 МПа, то у композиции ПП с 2, 4, 6 и 8 % мастербатча – 21,1 МПа, 17,8 МПа, 17,0 МПа и 18,3 МПа соответственно.

## Выводы

Таким образом, в работе показано, что бежевый суперконцентрат Polycolor Beige 04035 на основе полиэтилена незначительно ухудшает качество полипропилена. Для практического применения полипропиленовых композиций рекомендуется добавлять минимальное количество данного мастербатча, достаточного для придания необходимой окраски (исходя из значений укрывистости красителя).

## Литература


1. Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин, Химия и технология пигментов. Химия, Ленинград, 1974. 656 с.
2. А. Мюллер, Окрашивание полимерных материалов. Профессия, СПб, 2006 . 277 с.
3. К.С. Жансакова, Н.С. Митряева, Е.А. Стрижак, VIII международная научно-техническая конференция «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (Омск, Россия,26 фев. – 2 мар., 2018). Омск, 2018. С.177-178.
4. А. Панкрашкин, А. Иванов, В. Рыжов, Е. Калугина, *Полимерные трубы*, 2, **40**, 46-51 (2013).
5. D. Lee Wo, R.I. Tanner, *RheologicaActa*, **49**, 75-88 (2009). DOI:10.1007/s00397-009-0388-2.
6. Т.Н. Теряева, О.В. Касьянова, *Пластические массы*, **9**, 33-37 (2009).
7. Т.А. Ларюшкин, *Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения*, 4, **17**, 77-78 (2015).
8. А.М. Славин, М.Д. Петунова, М.Н. Попова, Конструкции из композиционных материалов, **1**, 63-70 (2011).
9. А.М. Орлова, А.М. Славин, М.Н. Попова, *Вестник МГСУ,***3**, 134-139 (2010).
10. А.Г. Любимов, А.Ф. Мануленко, *Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология*, **4**, 36-39 (2012).
11. Ю.С. Липатов, Физическая химия наполненных полимеров. Химия, Москва, 1977. 304 с.
12. В.Г. Назаров, Поверхностная модификация полимеров: монография. МГУП, Москва, 2008. 474 с.
13. M. Barczewski, D. Matykiewics, B. Hoffmann, *International journal of polymer science*. 2017. DOI:10.1155/2017/7043297
14. S.I. Ahmed, R. Shamey, R. Christie, R. Mather, *Coloration technology*,**122**, 282 - 288 (2006).DOI:10.1111/j.1478-4408.2006.00042.x
15. X. Wang, B. Mu, Z. Zhang, A. Wang, *Composites*. Part B., 174 (2019). DOI:10.1016/j.compositesb.2019.107035
16. М.Ю. Яблоков, А.Н. Щеголихин, О.В. Лебедев, Г.П. Гончарук, А.Н. Озерин, *Известия академии наук. Серия химическая*, **9**, 1816-1821. (2021).
17. А.С. Степашкина, *Известия высших учебных заведений*. Технология легкой промышленности, **3**, 51-54 (2014).
18. S. Butylina, O. Martikka, T. Karki, *Polymer degradation and stability,* **120** (2015)DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2015.06.004
19. T.J. Turton, J.R. White, *Polymer degradation and stability,***74**, 559-568 (2001). DOI:10.1016/S0141-3910(01)00193-8
20. А.В. Панкрашкин, А.Н. Иванов, А.Е. Чалых, В.В. Матвеев, Е.В. Калугина, *Пластические массы*, **9**, 57-61(2010).
21. J. Ullah, E. Harkin-Jones, A. McIlhagger, C. Magee, D. Tormey, F. Dave, R. Sherlock, D. Dixon, *Journal of polymer research*,**29** (2022). DOI:10.1007/s10965-022-03028-z
22. Е.С. Сашина, А.П. Михайловская, М.А. Бакаева, А.Ю. Кулешова, *Известия высших учебных заведений: технология текстильной промышленности,* 5, **407**, 20-29 (2023).
23. A. Viraneva, T. Yovcheva, M. Galikhanov, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 22, **3**, 1343-1348 (2015).DOI:10.1109/TDEI.2015.7116320
24. A. Viraneva, T. Yovcheva, I. Bodurov, M. Galikhanov, *Bulgarian Chemical Communications*, **45**, 73-76 (2013).


## References


1. E.F. Belenkiy, I.V. Riskin, Chemistry and technology of pigments. Chemistry, Leningrad, 1974. 656 p.
2. A. Muller, Colouring of polymeric materials. Profession, SPb, 2006 . 277 p.
3. K.S. Zhansakova, N.S. Mitryaeva, E.A. Strizhak, VIII International Scientific and Technical Conference ‘Technique and technology of petrochemical and oil and gas production’ (Omsk, Russia,26 Feb. - 2 Mar., 2018). Omsk, 2018. C.177-178.
4. A. Pankrashkin, A. Ivanov, V. Ryzhov, E. Kalugina, *Polymer pipes*, 2, **40**, 46-51 (2013).
5. D. Lee Wo, R. I. Tanner, *RheologicaActa*, **49**, 75-88 (2009). DOI:10.1007/s00397-009-0388-2.
6. T.N. Teryaeva, O.V. Kasyanova, *Plastic Masses*, **9**, 33-37 (2009).
7. T.A. Laryushkin, *Modern science: actual problems and ways of their solution*, 4, **17**, 77-78 (2015).
8. A.M. Slavin, M.D. Petunova, M.N. Popova, Constructions from composite materials, **1**, 63-70 (2011).
9. A.M. Orlova, A.M. Slavin, M.N. Popova, *Vestnik MSCU*,**3**, 134-139 (2010).
10. A.G. Lyubimov, A.F. Manulenko, *Proceedings of BSTU. Chemistry, Technology of Organic Substances and Biotechnology*, **4**, 36-39 (2012).
11. Y.S. Lipatov, Physical chemistry of filled polymers. Khimiya, Moscow, 1977. 304 c.
12. V.G. Nazarov, Surface modification of polymers: monograph. MSUP, Moscow, 2008. 474 p.
13. M. Barczewski, D. Matykiewics, B. Hoffmann, *International journal of polymer science*. 2017. DOI:10.1155/2017/7043297.
14. S.I. Ahmed, R. Shamey, R. Christie, R. Mather, *Colouration technology*,**122**, 282 - 288 (2006).DOI:10.1111/j.1478-4408.2006.00042.x.
15. X. Wang, B. Mu, Z. Zhang, A. Wang, *Composites*. Part B., 174 (2019). DOI:10.1016/j.compositesb.2019.107035.
16. M.Y. Yablokov, A.N. Shegolikhin, O.V. Lebedev, G.P. Goncharuk, A.N. Ozerin, *Izvestia akademii nauki. Series chemical*, **9**, 1816-1821. (2021).
17. A.S. Stepashkina, *Izvestiya vysshee obrazovaniya vysshee obrazovaniya*. Technology of light industry, **3**, 51-54 (2014).
18. S. Butylina, O. Martikka, T. Karki, *Polymer degradation and. stability,* **120** (2015) DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2015.06.004.
19. T.J. Turton, J.R. White, *Polymer degradation and stability,***74**, 559-568 (2001). DOI:10.1016/S0141-3910(01)00193-8.
20. A.V. Pankrashkin, A.N. Ivanov, A.E. Chalykh, V.V. Matveev, E.V. Kalugina, *Plasticheskie masses*, **9**, 57-61(2010).
21. J. Ullah, E. Harkin-Jones, A. McIlhagger, C. Magee, D. Tormey, F. Dave, R. Sherlock, D. Dixon, *Journal of polymer research*,**29** (2022). DOI:10.1007/s10965-022-03028-z.

22. E.S. Sashina, A.P. Mikhailovskaya, M.A. Bakaeva, A.Yu. Kuleshova, *Izvestiya vysshee obrazovaniya: tekhnologiya tekstilnoy promyshlennosti: tekhnologiya tekstilnoy promyshlennosti* , 5, **407**, 20-29 (2023).
23. A. Viraneva, T. Yovcheva, M. Galikhanov, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 22, **3**, 1343-1348 (2015).DOI:10.1109/TDEI.2015.7116320.
24. A. Viraneva, T. Yovcheva, I. Bodurov, M. Galikhanov, *Bulgarian Chemical Communications*, **45**, 73-76 (2013).

---

© **Г. Р. Хусаинова** – канд. пед. наук, магистрант кафедры Технологии переработки полимеров и композиционных материалов (ТППКМ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, english4@yandex.ru; **М. Ф. Галиханов** – д-р техн. наук, ведущий научный сотрудник Института прикладных исследований Академии наук Республики Татарстан, профессор кафедры ТППКМ, КНИТУ, mgalikhanov@yandex.ru.

© **G. R. Khusainova** - PhD (Pedagogical Sci.), Master-Student of the department of Polymers and Composite Materials Processing Technology (PCMPT), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, english4@yandex.ru; **M. F. Galikhanov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Leading Researcher of the Institute of Applied Research, Tatarstan Academy of Sciences, Professor of the PCMPT department, KNRTU, mgalikhanov@yandex.ru.

УДК 677.014.86 DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_54

**А. В. Горбачев, И. З. Файзуллин, С. И. Вольфсон,**
**А. М. Губайдуллина**

# ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОАНАЛИЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

*Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, полипропилен, рисовая шелуха, термоанализ, термическая стабильность.*

*В статье исследуются полимерные композиционные материалы на основе полипропилена и рисовой шелухи с использованием методов термического анализа для оценки их химических, физических и структурных изменений при тепловом воздействии. Применены методы синхронного термического анализа, а также проведены исследования масс-спектрометрии для определения содержания и распределения диоксида кремния ($SiO_2$) в структуре композитов. Особое внимание уделено влиянию дозировки $SiO_2$ на термические характеристики материалов. В работе проанализированы как контрольный образец полипропилена без наполнителя, так и композиционные материалы с рисовой шелухой различной фракции (до 200, 200–250, 250–355, 355–560, 560–630, 630–1250 мкм) и наполнением в диапазоне от 10% до 60% масс. Результаты показали, что добавление рисовой шелухи повышает температуру начала разложения с 217 °C до 240 °C, указывая на улучшение термостабильности композита. Термогравиметрический анализ продемонстрировал, что увеличение содержания рисовой шелухи снижает потерю массы в интервале 240–400 °C, что подтверждает улучшение стабильности материала. ДТА-кривые показали, что разложение композитов с содержанием рисовой шелухи до 40% происходит в два этапа, а при 50–60% - упрощается до одного этапа с основной потерей массы при более низких температурах. Установлено, что более мелкие частицы наполнителя (до 200–250 мкм) вызывают смещение максимумов экзотермических эффектов в сторону более низких температур, что свидетельствует о влиянии дисперсности наполнителя на термическое поведение материала. Оптимальные характеристики термостабильности и теплового поведения композитов достигнуты при содержании наполнителя в диапазоне 40–50% и размере частиц до 200 мкм, что позволяет эффективно сохранять структуру материала при высоких температурах.*

**A. V. Gorbachev, I. Z. Faizullin, S. I. Volfson,**
**A. M. Gubaidullina**

# APPLICATION OF THERMAL ANALYSIS FOR THE STUDY OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYPROPYLENE AND RICE HUSKS

*Keywords: polymer composite materials, polypropylene, rice husk, thermal analysis, thermal stability.*

*The article investigates polymer composite materials based on polypropylene and rice husk using thermal analysis methods to evaluate their chemical, physical, and structural changes under thermal exposure. Methods of simultaneous thermal analysis were applied, and mass spectrometry studies were conducted to determine the content and distribution of silicon dioxide ($SiO_2$) within the composite structure. Particular attention was paid to the effect of $SiO_2$ dosage on the thermal characteristics of the materials. Both a control polypropylene sample without filler and composite materials with rice husk of various fractions (up to 200, 200–250, 250–355, 355–560, 560–630, 630–1250 μm) and filler content ranging from 10% to 60% by mass were analyzed. The results showed that the addition of rice husk increases the temperature of the beginning of decomposition from 217 °C to 240 °C, indicating improved thermal stability of the composite. Thermogravimetric analysis demonstrated that increasing the rice husk content reduces mass loss in the 240–400 °C range, confirming the material's enhanced stability. DTA curves revealed that decomposition of composites containing up to 40% rice husk occurs in two stages, while at 50–60% it simplifies to a single stage with the primary mass loss at lower temperatures. It was established that smaller filler particles (up to 200–250 μm) shift the peaks of exothermic effects toward lower temperatures, indicating the impact of filler dispersion on the material's thermal behavior. The optimal characteristics of thermal stability and behavior were achieved with a filler content in the 40–50% range and particle size up to 200 μm, allowing the material's structure to be effectively preserved at high temperatures.*

## Введение

Анализ научных источников, опубликованных с 2017 по 2024 гг. [1-9,10,11], показывает растущий интерес к производству полимерных композиционных материалов (ПКМ) с лигноцеллюлозными наполнителями. К таким наполнителям относятся древесные волокна, кукурузные, льняные и конопляные волокна, солома, а также шелуха пшеницы, овса, риса и др. Эти композиты находят применение в медицине, упаковке, аэрокосмической отрасли, автомобилестроении, строительстве и производстве мебели благодаря своей экологической ценности и способности к повторной переработке, что делает их перспективными с точки зрения устойчивого развития.

Особый интерес в России качестве лигноцеллюлозного наполнителя вызывает рисовая шелуха [12-13], объем валового сбора в результате обмола по результатам составляет 190 тыс. тонн в среднем ежегодно. за последние 10 лет при максимальном значении в 2023 г. 220 тыс. т, минимальном в 2013 г. – 159 тыс. т [14-17]. Рисовая шелуха содержит около 20% аморфного диоксида кремния ($SiO_2$) [18], отличается низкой стоимостью, экологичностью и доступностью. Использование таких наполнителей способ-

ствует повышению экологической устойчивости полимерных композиционных материалов и улучшает физико-механические свойства [19].

Для исследования термических процессов композитов с добавлением рисовой шелухи ключевое значение имеют методы термогравиметрического и дифференциально термогравиметрического анализа (ТГ-ДТГ) и дифференциально-термического анализа (ДТА) [20]. Эти методики позволяют подробно изучить термическую стабильность и изменения массы при нагреве композита, фиксируя тепловые эффекты, возникающие в результате разложения как полимера, так и термочувствительных лигноцеллюлозных наполнителей. Применение синхронного термоанализа предоставляет возможность комплексного изучения стабильности полимерных композиционных материалов при различных температурах, что критически важно для материалов, предназначенных для эксплуатации в условиях температурных колебаний, например, в автомобилестроении и строительстве [21-23]. Такой подход способствует оптимизации состава композитов и прогнозированию их долговечности и надежности.

## Экспериментальная часть

В качестве полимерного связующего использовался полипропилен экструзионной марки PP H250 GP/3 производства ПАО «СИБУР холдинг» (г. Тобольск, Россия). Для повышения термической стабильности полимеров в процессе переработки был использован антиоксидант марки Irganox 1010 производителя BASF Societas Europaea (г. Людвигсхафен, Германия). В качестве наполнителя использовалась рисовая шелуха производителя ООО «Агродар» (г. Краснодар, Россия).

Перед смешением рисовую шелуху высушивали при температуре 100 °С в течение 24 часов, для достижения его влажности до 1-2%. Для получения рисовой шелухи с определенными размерами частиц были использованы сита с различными диаметрами отверстий устанавливаемые на вибростоле марки ЭКРОС-6700 (ПЭ-6700) производителя ООО «ЭКРОСХИМ» (Санкт-Петербург, Россия). Сита устанавливались в порядке уменьшения диаметра отверстий, начиная с самого крупного 1250 мкм и заканчивая самым мелким 200 мкм. Размер частиц, получаемый в процессе просеивания составлял до 200 мкм, 200-250 мкм, 250-355 мкм, 355-560 мкм, 560-630 мкм, 630-1250 мкм. Время работы вибрационного стола составляло не менее 5 минут. При завершении вибрации фракции, оставшиеся на каждом сите, собирались в отдельные контейнеры.

Полимерные композиционные материалы, наполненные рисовой шелухой с различными размерами частиц, были получены на двухроторном смесителе закрытого типа «Measuring Mixer 350E» производителя Krauss Maffei (Германия). Дозировка просеянного наполнителя была фиксированной и составляла 50% масс. Irganox 1010 был использован в дозировке 0,1%. Температура смешения составляла 180°С, продолжительность смешения 6 минут при частоте вращения роторов 80 об/мин.

Далее для испытаний композиций с различными дозировками наполнителя был выбран размер частиц наполнителя до 200 мкм. Дозировка композитов составляла 10÷20÷30÷40÷50÷60% масс.. Композиции были получены на полупромышленном двухшнековом экструдере Krausmaffei ZE 25*60 производителя Krauss Maffei (Германия). Температура по зонам составляла – $T_1$=25 °С, $T_2$=50 °С, $T_3$=70 °С, $T_4$=100 °С, $T_5$=180 °С, $T_6$=180 °С, $T_7$=190 °С, $T_8$=190 °С, $T_9$=205 °С, $T_{10}$=210 °С, $T_{11}$=220 °С, $T_{12}$=220 °С, $T_{13}$=220 °С где $T_1$ – зона загрузки сырья, а $T_{13}$ – это зона головки экструдера.

## Обсуждение результатов

Кривые ТГ-ДТА и ДТГ всех образцов приведены на рисунках 1-4.

### Полимерный композиционный материал, наполненный рисовой шелухой с различной дозировкой

На рисунках 1–2 представлены ТГ-ДТА и ДТГ кривые образцов полипропилена, наполненного рисовой шелухой с различной дозировкой.

ТГ-кривые (рисунок 1) показывают, что в низкотемпературной области (29–240 °С) для всех образцов наблюдается потеря массы, которая увеличивается с ростом содержания рисовой шелухи. Максимальная потеря массы в этом интервале составляет 4,50% для образца с 50% наполнителя, а минимальная — 0,29% для образца с 10%. В интервале температур 240–400 °С начинается интенсивная потеря массы, общая величина которой также уменьшается с увеличением доли рисовой шелухи. Наибольшая потеря массы в этом интервале (92,77%) зафиксирована для образца с 10% наполнителя, наименьшая — 72,4% для образца с 60%. Обнаружено, что с увеличением дозировки рисовой шелухи уменьшается общая потеря массы во всем интервале нагрева. Это может быть связано с более высоким содержанием углеродистой фазы, способной окисляться при высоких температурах.

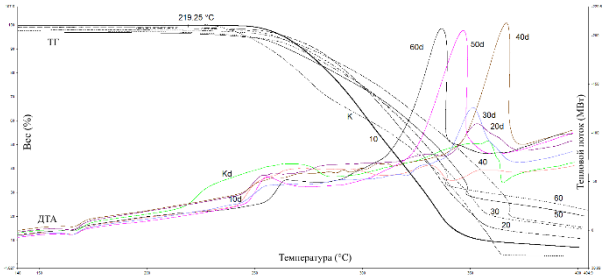



**Рис. 1 – ТГ-ДТА кривые образцов полипропилена наполненного рисовой шелухой с различной дозировкой**

**Fig. 1 – TG-DTA curves of polypropylene samples filled with rice husk with different dosages**

ДТА-кривые (рисунок 1) показывают, что во всех образцах в интервале температур 150–177 °С регистрируется малый эндотермический эффект с максимумом около 165–166 °С. В интервале температур

выше 215 °С наблюдаются сложные экзотермические эффекты, свидетельствующие о фазовых превращениях. В интервале 200-290 °С эффект растянутый, без явновыраженных максимумов. Далее выше 290 °С для контрольного и с добавкой 10% рисовой шелухи проявляются также слегка размытые экзотермические эффекты. Начиная с 20% добавки наблюдается разрешённый экзотермический эффект. С увеличением добавки рисовой шелухи этот эффект становится узкоинтервальным и его максимум смещается в сторону уменьшения температуры.

ДТГ-кривые (рисунок 2) показывают, что в интервале температур 240–400 °С регистрируются эндотермические эффекты. Для образцов с 10% и 20% рисовой шелухи наблюдаются два максимума, причем они смещены к более высоким температурам по мере увеличения содержания наполнителя (от 298 °С и 330 °С для 10% до 330 °С и 348 °С для 20%). Для образцов с 30%, 40%, 50% и 60% рисовой шелухи зарегистрирован один максимум, также с тенденцией к смещению в сторону высоких температур при увеличении содержания наполнителя: от 348 °С для 30% до 332 °С для 60%. С увеличением дозировки рисовой шелухи смещение максимумов эндотермических эффектов к более высоким температурам указывает на изменение термической стабильности материала.

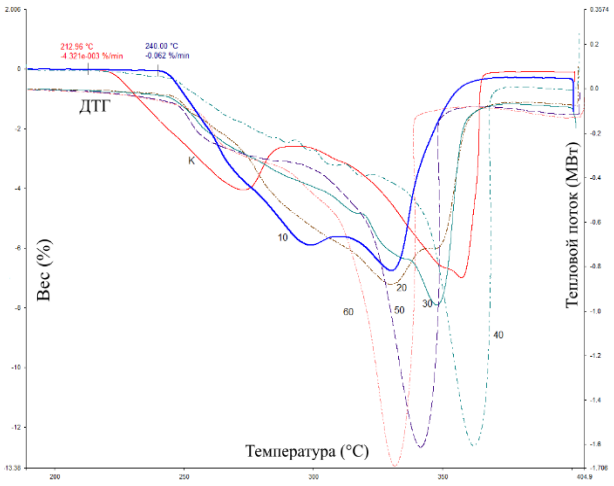



**Рис. 2 – ДТГ кривые образцов полипропилена, наполненного рисовой шелухой с различной дозировкой**

**Fig. 2 – DTG curves of polypropylene samples filled with rice husk with different dosages**

Анализ термических данных показал, что температура плавления полипропилена для контрольной пробы и всех композитов регистрируется при 166 °С, однако при содержании рисовой шелухи 50% и 60% она снижается на 1 °С. Введение наполнителя повышает температуру начала разложения с 217 °С (контроль) до 240 °С, что указывает на рост термостабильности. По ТГ-кривым, увеличение содержания рисовой шелухи снижает потерю массы в интервале 240–400 °С. ДТГ-кривые показывают, что при концентрации наполнителя до 40% разложение происходит в два этапа, тогда как при 50% и 60% оно упрощается до одного этапа, смещаясь в область более низких температур.

## Полимерный композиционный материал, наполненный рисовой шелухой с различными размерами частиц

На рисунках 3-4 представлены ТГ-ДТА и ДТГ кривые образцов полипропилена, наполненного рисовой шелухой с различными размерами частиц. Характер кривых аналогичен кривым предыдущей серии.

По ТГ-кривым (рисунок 3) потеря массы наполненных рисовой шелухой с различными размерами частиц, происходит в два этапа: в низкотемпературной области в интервале 29-240 °С наблюдается плавная потеря массы порядка 4-4,5% масс. Начиная с 240 °С регистрируется ускоренная потеря массы от 75 до 79% масс.

По ДТА-кривым (рисунок 3) видно, что в интервале температур 155-177 °С регистрируется малый интенсивности эндотермический эффект с максимумами при 166 °С. Начиная с 230 °С регистрируется два экзотермических эффекта с максимумами при 256 °С и 355-358 °С. Однако исключением в этом ряду являются образцы, наполненные рисовой шелухой с размерами частиц до 200 мкм и 200-250 мкм с максимумами второго эффекта при 347ºС и 349 ºС.

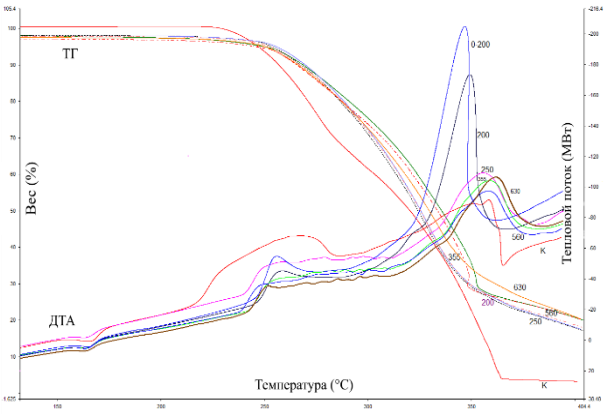



**Рис. 3 – ТГ-ДТА кривые образцов полипропилена наполненного рисовой шелухой с различными размерами частиц**

**Fig. 3 – TG-DTA curves of rice husk filled polypropylene samples with different particle sizes**

По ДТГ-кривым (рисунок 4) видно, что в интервале температур 240-400 °С регистрируется затяжной эндотермический эффект с явно выраженными максимумами от 330 °С до 342 °С. По ДТГ кривым максимумы этих потерь достигают при 328 при этом максимум эффекта для большинства образцов сохраняется при 328 °С Исключением являются образцы, наполненные с размерами частиц до 200 мкм и 200-250 мкм, где максимумы эффекта наблюдается при 342 °С и 345 °С.

Анализ кривых показал, что разложение композитов полипропилена с рисовой шелухой происходит в два этапа. В интервале 29–240 °С наблюдается плавная потеря массы (~4–4,5%), а с 240 °С начинается интенсивная потеря массы до 75–79%. ДТА-кривые регистрируют эндотермический эффект при 166 °С и

два экзотермических эффекта с максимумами при 256 °С и 355–358 °С. Однако у образцов с размерами частиц шелухи до 200 мкм и 200–250 мкм второй максимум сдвигается к 347–349 °С. По ДТГ-кривым максимальная потеря массы в интервале 240–400 °С достигает пика при 328 °С для большинства образцов. Исключение составляют композиты с более мелкими частицами (до 250 мкм), у которых максимум эффекта смещается к 342–345 °С. Это указывает на влияние размера частиц на термостабильность и поведение материала при нагревании.

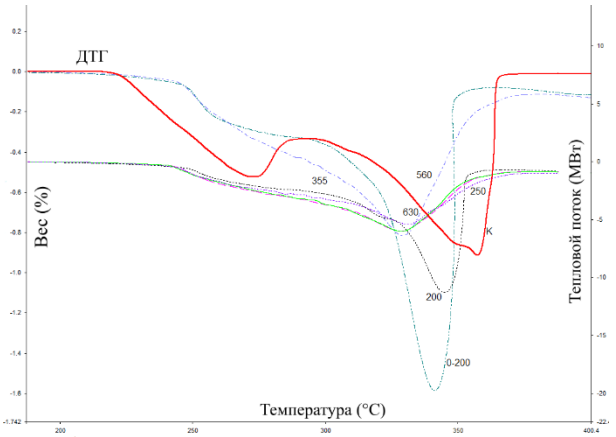



**Рис. 4 – ДТГ кривые образцов полипропилена наполненного рисовой шелухой с различными размерами частиц**

**Fig. 4 – DTG curves of rice husk filled polypropylene samples with different particle sizes**

## Масс-спектрометрия полимерных композиционных материалов

В рамках исследования полимерных композиционных материалов на основе полипропилена и рисовой шелухи была проведена масс-спектрометрия для оценки содержания $SiO_2$ в образцах с различной дозировкой рисовой шелухи.

Согласно результатам анализа (таблица 1) контрольный образец практически не показал содержание $SiO_2$, тогда как при наполнении полимера до 60% содержание $SiO_2$ достигло 12,42%.

**Таблица 1 - Масс-спектрометрия полимерных композиционных материалов на основе полипропилена и рисовой шелухи**

**Table 1 - Mass spectrometry of polymer composites based on polypropylene and rice husks**

| № | $SiO_2$ |
|---|---|
| Контрольный образец | 0,02 |
| 10 | 2,33 |
| 20 | 4,67 |
| 30 | 6,96 |
| 40 | 7,62 |
| 50 | 11,13 |
| 60 | 12,42 |

Известно, что повышение концентрации рисовой шелухи в полимерных композитах приводит к увеличению содержания $SiO_2$, что увеличивает их термическую стабильность [24]. Корреляция между содержанием $SiO_2$ и термостабильностью композитов подчеркивает необходимость точного подбора концентрации наполнителя при разработке материалов, предназначенных для эксплуатации в условиях термических нагрузок.

## Выводы

Таким образом, с использованием методов термического анализа при тепловом воздействии оценены термостабильность и влияние дозировки и размеров частиц наполнителя на термическое поведение полимерных композитов на основе полипропилена и рисовой шелухи. Это важно для оптимизации состава композитов, что позволяет повысить их устойчивость к высоким температурам и снизить экологическое воздействие.

Температура плавления полимера для всех образцов составляет 166 °С, но при высоком содержании наполнителя (50–60%) она снижается на 1 °С. Добавление рисовой шелухи увеличивает температуру начала разложения с 217 °С (контроль) до 240 °С, что свидетельствует о повышении термостабильности. По данным ТГ анализа, с увеличением дозировки рисовой шелухи снижается потеря массы в интервале 240–400 °С, что также подтверждает улучшение стабильности материала. ДТА-кривые показали, что разложение композитов с содержанием рисовой шелухи до 40% происходит в два этапа, в то время как при содержании 50–60% оно упрощается до одного этапа с максимальной потерей массы при более низких температурах.

Анализ кривых термогравиметрии показал, что потеря массы композитов происходит в два этапа: при низкотемпературном плавном процессе (29–240 °С) теряется около 4–4,5% массы, а с 240 °С начинается ускоренное разложение с потерей до 75–79%. Максимумы экзотермических эффектов при 256 °С и 355–358 °С смещаются в зависимости от размеров частиц наполнителя: для частиц до 200–250 мкм максимум наблюдается при более низких температурах (347–349 °С), что указывает на значительное влияние дисперсности наполнителя на термическое поведение материала.

Повышение концентрации рисовой шелухи в композитах коррелирует с ростом содержания диоксида кремния ($SiO_2$), что также оказывает значительное влияние на термостабильность материала. Данные выводы подчеркивают важность точного подбора концентрации и дисперсности наполнителя для повышения эксплуатационных характеристик полимерных композитов, особенно в условиях термических нагрузок.

Оптимальная композиция для полимерных композитов на основе полипропилена и рисовой шелухи достигается при содержании наполнителя в диапазоне 40–50% и размере частиц до 200 мкм. В этом составе композиты демонстрируют лучшую термостабильность, сохраняя структуру при повышенных температурах и снижая углеродный след.

## Литература


1. A. Vinod, M.R. Sanjay, S Suchart, P Jyotishkumar, J. Cleaner Prod., 258, 120978 (2020).
2. А.В. Горбачев, И.З. Файзуллин, С.И. Вольфсон, Ю.М. Казаков, Вестн. Технол. ун-та, 25, 8, 148-157 (2022).
3. J. Feng, S. Li, R. Peng, T. Sun, X. Xie, Q. Shi, J. Appl. Polym. Sci., 138, 11, 50022 (2021).
4. A. Gallo, G. Paës, F. Allais, J. Beaugrandbd, RSC Adv., 7, 55, 34638-34654 (2017).
5. G. Kannan, R. Thangaraju, J. Nat. Fibers, 19, 13, 7100-7131 (2022).
6. M.A.M. Rizal, S. Agusril, N.M. Nurazzi, N. Faiz, Fibers Polym., 24, 2, 337-353 (2023).
7. I. Fayzullin, A. Gorbachev, S. Volfson, Y. Serikbayev, A. Nakyp, N. Akylbekov, Polymers, 16, 12, 1703 (2024).
8. F.J. Alonso-Montemayor, D. Navarro-Rodríguez, M. Delgado-Aguilar, M.G. Neira-Velázquez, C.N. Aguilar., A.O. Castañeda-Facio, R.I. Narro-Cespedes, Cellulose, 29, 2, 659-683 (2022).
9. V. Arumugaprabu, R. D. J. Johnson, S. Vigneshwaran, In book: Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications, Springer, Cham, 2020, С. 991-1004.
10. I.Z. Fayzullin, I.N. Musin, S.I. Volfson, A.A. Nikiforov, Key Engineering Materials., 816, 1, 197-201 (2019).
11. И.З. Файзуллин, С.И. Вольфсон, А.В. Канарский, И.В. Захаров, А.В. Горбачев, Технология органических веществ, 1, 225-226 (2021).
12. Е.Н. Подденежный, Н.Е. Дробышевская, А.А. Бойко, В.М. Шаповалов, Н.С. Дробышевский, 47-57 (2023).
13. Е.М. Готлиб, Р.Ш. Нцуму, А.Р. Валеева, А.Р. Гимранова, Э.Р. Галимов, С. 113-118 (2020).
14. А.С. Мельникова, Д.С. Султанова, Сборник трудов конкурса научно-исследовательских работ «Безопасность и охрана труда», Секция 1, 2023, С. 37-40.
15. Т.Н. Полутина, А.Е. Меньшова, Е.Г. Михалкина, Вестн. Курск. гос. сельск. акад., 8, 32-37 (2014).
16. Е.М. Готлиб, Т.Н.Ф. Ха, Г.Г. Исламова, Е.С. Ямалеева, Т.З. Лыгина, Полимеры в строит., науч. интернет-журн., 1, 26-35 (2019).
17. Н.Н. Малышева, Материалы ежегодной научно-практической конференции преподавателей по итогам НИР за 2022 г. Краснодар: Кубанский госуд. аграрный университет имени И.Т. Трубилина, 2023. – С. 267-268.
18. D. Battegazzore, S. Bocchini, J. Alongi, A. Frache, RSC Adv., 4, 97, 54703-54712 (2014).
19. Р.В. Сидельников, А.Д. Мишина, А.Э. Пивинский, Материалы конференции «Образование. Наука. Производство», 2021, С. 1512-1514.
20. M.A. Suhot, M.Z. Hassan, S.A. Aziz, M.Y. Md Daud, Polymers, 13, 15, 2391 (2021).
21. F. Guesmi, M. Elfarhani, A. Mkaddem, S. Ghazali, A.S. Bin Mahfouz, A. Jarraya, Polymers, 14, 10, 2084 (2022).
22. X. Xu, N. Gupta, Adv. Theory Simul., 2, 4, 1800131 (2019).
23. FZ Arrakhiz, M El Achaby, M Malha, MO Bensalah, O Fassi-Fehri, R Bouhfid, K Benmoussa, A. Qaiss, Mater. Des., 43, 200-205 (2013).
24. S. Siengchin, R. Dangtungee, J. Thermoplast. Compos. Mater., 27, 10, 1428-1447 (2014).


## References


1. A. Vinod, M.R. Sanjay, S Suchart, P Jyotishkumar, J. Cleaner Prod., 258, 120978 (2020).
2. A.V. Gorbachev, I.Z. Faizullin, S.I. Wolfson, Y.M. Kazakov, Herald of Technological University, 25, 8, 148-157 (2022).
3. J. Feng, S. Li, R. Peng, T. Sun, X. Xie, Q. Shi, J. Appl. Polym. Sci. 138, 11, 50022 (2021).
4. A. Gallo, G. Paës, F. Allais, J. Beaugrandbd, RSC Adv., 7, 55, 34638-34654 (2017).
5. G. Kannan, R. Thangaraju, J. Nat. Fibers, 19, 13, 7100-7131 (2022).
6. M. A. M. Rizal, S. Agusril, N. M. Nurazzi, N. Faiz, Fibers Polym. grades, 24, 2, 337-353 (2023).
7. I. Fayzullin, A. Gorbachev, S. Volfson, Y. Serikbayev, A. Nakyp, N. Akylbekov, Polymers, 16, 12, 1703 (2024).
8. F.J. Alonso-Montemayor, D. Navarro-Rodríguez, M. Delgado-Aguilar, M.G. Neira-Velázquez, C.N. Aguilar, A.O. Castañeda-Facio, R.I. Narro-Cespedes, Cellulose, 29, 2, 659-683 (2022).
9. V. Arumugaprabu, R. D. J. Johnson, S. Vigneshwaran, In book: Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications, Springer, Cham, 2020, P. 991-1004.
10. I.Z. Fayzullin, I.N. Musin, S.I. Volfson, A.A. Nikiforov, Key Engineering Materials, 816, 1, 197-201 (2019).
11. I.Z. Faizullin, S.I. Volfson, A.V. Kanarsky, I.V. Zakharov, A.V. Gorbachev, Technology of Organic Substances, 1, 225-226 (2021).
12. E.N. Poddenezhny, N.E. Drobyshevskaya, A.A. Boyko, V.M. Shapovalov, N.S. Drobyshevsky, 47-57 (2023).
13. E.M. Gotlib, R.S. Ntsumu, A.R. Valeeva, A.R. Gimranova, E.R. Galimov, P. 113-118 (2020).
14. A.S. Melnikova, D.S. Sultanova, Proceedings of the competition of research works ‘Safety and labour protection’, Section 1, 2023, P. 37-40.
15. T.N. Polutina, A.E. Menshova, E.G. Mikhalkina, Vestn. Kursk. gos. selsk. akad, 8, 32-37 (2014).
16. E.M. Gotlib, T.N.F. Ha, G.G. Islamova, E.S. Yamaleeva, T.Z. Lygina, Polymers in stroitel, Sci. Online Journal, 1, 26-35 (2019).
17. N.N. Malysheva, Materials of the annual scientific-practical conference of teachers on the results of research and development for 2022 Krasnodar: Kuban State Agrarian University named after I.T. Trubilin, 2023. - C. 267-268.
18. D. Battegazzore, S. Bocchini, J. Alongi, A. Frache, RSC Adv., 4, 97, 54703-54712 (2014).
19. R. V. Sidelnikov, A. D. Mishina, A. E. Pivinsky, Proceedings of the conference ‘Education. Science. Production’, 2021, P. 1512-1514.
20. M.A. Suhot, M.Z. Hassan, S.A. Aziz, M.Y. Md Daud, Polymers, 13, 15, 2391 (2021).
21. F. Guesmi, M. Elfarhani, A. Mkaddem, S. Ghazali, A.S. Bin Mahfouz, A. Jarraya, Polymers, 14, 10, 2084 (2022).
22. X. Xu, N. Gupta, Adv. Theory Simul. 2, 4, 1800131 (2019).
23. FZ Arrakhiz, M El Achaby, M Malha, MO Bensalah, O Fassi-Fehri, R Bouhfid, K Benmoussa, A. Qaiss, Mater. Des., 43, 200-205 (2013).
24. S. Siengchin, R. Dangtungee, J. Thermoplast. Compos. Mater. 27, 10, 1428-1447 (2014).



**© А. В. Горбачев** – аспирант, кафедра Химии и технологии переработки эластомеров (ХТПЭ), институт Полимеров (ИП), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, alexandergorbachow@gmail.com; **И. З. Файзуллин** – к.т.н., доцент кафедры ХТПЭ, ИП, КНИТУ, ilnur-fz@mail.ru; **С. И. Вольфсон** – д.т.н., заведующий кафедрой ХТПЭ, ИП, КНИТУ, svolfson@kstu.ru; **А. М. Губайдуллина** – к.т.н., доцент кафедры Технологии неорганических веществ и материалов, инженер 1 категории Лабораторного Комплекса "НаноАналитика", КНИТУ, GubaidullinaAF@corp.knrtu.ru.

**© A. V. Gorbachev** – PhD-student, Department of Chemistry and Technology of Elastomer Processing (CTEP), Institute of Polymers (IP), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, alexandergorbachow@gmail.com; **I. Z. Fayzullin** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor at the CTEP department, IP, KNRTU, ilnur-fz@mail.ru; **S. I. Wolfson** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Head of the CTEP department, IP, KNRTU, svolfson@kstu.ru; **A. M. Gubaidullina** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor at the Department of Technology of Inorganic Substances and Materials, Engineer of the 1st category at the Laboratory Complex NanoAnalytics, KNRTU, GubaidullinaAF@corp.knrtu.ru.

*УДК 543.061:637.06* *DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_59*

**К. Ю. Никитина, А. Д. Лифанов**

# МУЛЬТИСЕНСОРНАЯ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ОЦЕНКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Ключевые слова: полимер, мономер, сенсоры, термоокислительная деструкция.*

*Предложена мультисенсорная интеллектуальна система для определения легколетучих органических соединений и оценки безопасности полимерных материалов. Полученные результаты анализа морфологии поверхности созданных пленок сенсоров, газочувствительных и эксплуатационных характеристик позволяет рекомендовать массивы из 6-8 сенсоров для анализа различных групп полимерных материалов в статических и динамических условиях. Созданы массивы пьезокварцовых сенсоров для обнаружения летучих продуктов термоокислительной деструкции полимеров. Показано, что выбранные полимерные и специфические сенсорные пленки характеризуются высокой сорбционной емкостью и массовой чувствительностью в отношении основных летучих маркеров и классов летучих соединений полимерных материалов (альдегидов, кетонов, спиртов, фенолов и т. д.), перекрестная селективность сенсоров к ряду исследуемых аналитов позволяет выделить их идентификационные признаки в многокомпонентной пробе. Разработана методологическая схема газофазного анализа поверхностей различных групп полимерных материалов, учитывающих характеристики объекта исследования и задачи качественного и количественного анализа. Показано, что алгоритмы извлечения и понижения размерности данных, содержащих информацию об изучаемом объекте, позволяют формировать матрицы параметров необходимой информативности для общей оценки объекта и/или определенных характеристик (количественного определения различных фракций запаха), демонстрируют значительное повышение эффективности дальнейшего использования методов обработки многомерных данных. Предложена методика интеллектуального анализа химических образов мультисенсорной системы для одновременного решения задач качественного (классификации и идентификации, выявления фальсификации образцов) и количественного анализа (прогнозирования количественных показателей) полимерных материалов, включающая ранжирование параметров различной информативности по химическому образу и использованию оптимизированных алгоритмов машинного обучения для построения классификационных и регрессионных моделей.*

**K. Yu. Nikitina, A. D. Lifanov**

# MULTI-SENSOR INTELLIGENT SYSTEM FOR THE DETERMINATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS AND SAFETY ASSESSMENT OF POLYMER MATERIALS

*Keywords: polymer, monomer, sensors, thermos-oxidative destruction.*

*A multisensory intelligent system is proposed to determine volatile organic compounds and assess the safety of polymer materials. The obtained results of the analysis of the surface morphology of the created sensor films, gas-sensitive and operational characteristics allow us to recommend arrays of 6-8 sensors for the analysis of various groups of polymer materials under static and dynamic conditions. Arrays of piezo quartz sensors have been created to detect volatile products of thermal oxidative degradation of polymers. It is shown that the selected polymer and specific sensor films are characterized by high sorption capacity and mass sensitivity with respect to the main volatile markers and classes of volatile food compounds (aldehydes, ketones, alcohols, phenols, etc.), the cross-selectivity of the sensors to a number of analytes under study makes it possible to identify their identification features in a multicomponent sample. A methodological scheme of gas-phase analysis of surfaces of various groups of polymer materials has been developed, taking into account the characteristics of the object of study and the tasks of qualitative and quantitative analysis. It is shown that algorithms for extracting and reducing the dimensionality of data containing information about the studied object allow forming matrices of parameters of the necessary informativeness for the overall assessment of the object and/or certain characteristics (quantitative determination of various odor fractions), demonstrate a significant increase in the efficiency of further use of multidimensional data processing methods. A method of intelligent analysis of chemical images of a multisensory system is proposed for simultaneous solving problems of qualitative (classification and identification, detection of sample falsification) and quantitative analysis (prediction of quantitative indicators) of polymer materials, including ranking parameters of various informativeness by chemical image and using optimized machine learning algorithms to build classification and regression models.*

## Введение

Аналитический контроль сложных многопараметрических объектов, таких как полимерные материалы, предусматривает определение совокупности показателей согласно нормативным документам техническим регламентам, ГОСТам), что связано с многофакторностью инициирования различных механизмов их повреждения с образованием доминирующих продуктов реакций деструкции в матрице образца [1].

Идея того, что по составу газовой фазы можно сделать вывод о состоянии матрицы полимерных образцов подтверждена современными исследованиями в области разрушения полимерных материалов, приведшими к появления новой дисциплины «Старение и стабилизация полимеров». Новый подход комплексного анализа безопасности полимерных материалов осуществляется в основном

с использованием хроматографических и хромато-масс-спектрометрических методов анализа [2]. Однако, несмотря на высокую чувствительность и селективность, указанные методы не удовлетворяют существующую потребность в осуществлении быстрого и эффективного мониторинга продуктов деструкции полимерных материалов под действием внешних факторов. Вышеупомянутая задача длительное время находилась за пределами возможностей лабораторных экспериментов, которые обычно ограничиваются размерностью входного пространства, равной трем. В случае пространства большей размерности используют методы понижения размерности, например, метод главных компонент.

Большое значение приобретает использование мультисенсорных интеллектуальных систем, которые предоставляют возможность получить многомерный химический образ объекта для идентификации состава газообразных продуктов, оценки качества и безопасности полимерной продукции, для экспресс-определения продуктов химической деструкции и осуществления экологического мониторинга. Мультисенсорные приборы характеризуются высокой чувствительностью, быстродействием, невысокой стоимостью, простотой в пользовании и позволяют проводить неразрушающий, дистанционный анализ объектов [3].

Преимуществом анализаторов является также возможность дизайна прибора под решение определенной аналитической задачи для однотипных объектов анализа способом формирования многоэлементных массивов с необходимыми сенсорными характеристиками.

Селективность анализа обеспечивается многоканальностью поступления информации и применением интеллектуальных систем распознавания образов, что обычно состоят из алгоритмов извлечения признаков и методов машинного обучения.

Электронный нос и искусственные нейронные сети имеют схожие методологии. В основу их работы положено воспроизведение информационных моделей биологических систем человека. Преимуществом интеллектуальных систем распознавания образов на основе искусственных нейронных сетей являются адаптивность обработки различных структур данных многопараметрических объектов в процессе решения различных задач. Кроме того, для них характерны робастность (устойчивость к ошибкам) алгоритмов, что особенно важно при анализе полимеров для пищевых целей как объектов с изменяющейся газовой фазой вследствие постоянного протекания физико-химических и микробиологических процессов в полимерной матрице. Методы машинного обучения характеризуются существенным отличием в точности результатов прогнозирования по различным алгоритмам обучения, значениям входных параметров, структуре данных входных векторов и способов их предварительной обработки. Следовательно, существует потребность в разработке рекомендаций по выбору методов машинного обучения для обработки данных электронного носа, их оптимизации, построению архитектур нейронных сетей, построению классификационных и регрессионных моделей.

На сегодняшний день, несмотря на имеющуюся потребность в решении описанных задач, в научной литературе отсутствуют исследования по разработке методик комплексной оценки многопараметрических объектов с использованием мультисенсорных систем, методология которых предусматривает возможность анализа совокупности показателей объектов.

Основная фундаментальная проблема-отсутствие системных исследований относительно разработки интеллектуального электронного носа. Таким образом, актуальность работы обусловлена необходимостью установления сорбционных свойств универсальных и специфических пленок с целью формирования оптимального количества массива сенсоров с перекрестной чувствительностью для анализа различных групп полимерных материалов. Для повышения чувствительности анализа целесообразно исследование влияния адсорбционных процессов на покрытиях пьезокварцовых сенсоров на формирование многомерного сигнала системы. На основе полученного сигнала разрабатывается математическая модель откликов, алгоритмов извлечения информативных признаков, алгоритма формирования и распознавания типичных химических образов, разработки интеллектуальной системы распознавания образов электронного носа. Реализация данного подхода способствует одновременному решению задач качественного и количественного анализа безопасности полимерных материалов.

В процессе деструкции полимерного материала образуются легколетучие органические соединения (ЛОС), оказывающие существенное влияние на организм человека.

Целью работы является исследование сорбции легколетучих органических соединений полимерных материалов универсальными и селективными пленками пьезокварцовых сенсоров и разработка принципов построения мультисенсорной интеллектуальной системы распознавания химических образов, методик ее использования для анализа безопасности полимерных материалов.

## Экспериментальная часть

При создании интеллектуальной системы распознавания образов запахов одной из главных задач была разработка массивов сенсоров с перекрестной селективностью и чувствительностью к основным летучим маркерам и классам соединений полимерных материалов для решения совокупности аналитических задач качественного и количественного анализа.

Индивидуальные ЛОС были выбраны в качестве объектов исследования для подбора эффективных пленок сенсоров и последующей их идентификацией,

дискриминации в многокомпонентной газовой пробе образцов полимерных материалов.

Как тест-вещества для исследования сорбционных характеристик покрытий сенсоров было собрано индивидуальные легколетучие органические соединения разных классов, содержание которых преобладает в газовой фазе полимерных материалов (альдегиды, кетоны, спирты, углеводороды, карбоновые кислоты, амины и т. д.), а также являются маркерами для оценки качества и безопасности полимерных материалов. Использовали следующие аналитические стандарты (чистота 98,0 - 99,8%): ацетон, гексан, этанол, пропанол-1, бутанол-1, гексаналь, аммиак, вода.

В качестве полимерных материалов использовали поливинихлорид (ПВХ), поликарбонат (ПК), полистирол (ПС).

Предварительно поверхности электродов резонатора обезжиривали ацетоном или этанолом и формировали покрытие способом статического испарения капли. На подготовленные электроды микрошприцем объемом 10 мкл (Hamilton, Швейцария) послойно наносили необходимый объем растворов полимеров с концентрацией 5,0 г / л с последующим испарением несвязанного растворителя при температуре 45-50°С в течение 25-30 мин. Измеряли изменение частоты колебания резонатора вследствие нагрузки массы, оценивали полноту удаления растворителя контролировали по стабильности нулевого сигнала. Нулевой сигнал – сдвиг частоты колебаний пьезокварцевого резонатора с пленкой в течение 2 мин в герметичной ячейке детектирования, не превышающий 2 Гц Массы пленок сенсоров формировали в диапазоне 5-20 мкг в зависимости от вида исследуемого сорбента и условий анализа проб [3].

Морфологию поверхности сенсоров исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа ZEISS EVO 50 XVP, укомплектованного энергодисперсионным анализатором рентгеновских спектров INCA 450 с детектором INCA PentaFETx3 и системой HKL CHANNEL-5 (фирмы OXFORD) для дифракции отраженных электронов.

Пробоподготовку образцов проводили способом нанесения слоя золота толщиной 5-10 нм методом катодного распыления. Образцы анализировали по рабочему расстоянию (WD) 13,5-17,5 мм от образца до наконечника электронного пистолета, напряжением ускорения 20 кВ в режиме вторичных электронов (SE-детектор Эверхарта-Торнли) с увеличением 5000 и 10000.

Для получения дополнительной информации о качественном и количественном составе ЛОС полимерных материалов использовали парофазный газохроматографи-ческий анализ. В случае твердых полимерных материалов применяли статическое парофазное концентрирование ЛОС, пленок – динамическую газовую экстракцию, что связано с липофильностью ЛОС исследуемых образцов масел и значениями коэффициентов распределения летучих соединений в системе полимерная матрица – газовая фаза. В обоих случаях улавливали и концентрировали газовую пробу на сорбенте, дозировку в хроматограф осуществляли с использованием термодесорберов.

Исследовали профили запахов полимерных материалов с различным содержанием пластификатора по результатам однократной газовой экстракции в статических условиях. Парофазный газохроматографический анализ проводили на хроматографе «Кристаллюкс-4000-М» (ООО «НПФ Мета-хром», г. Йошкар-Ола, РФ). Использовали хроматографическую колонку ZB-WAX (l = 30 м, d = 0,32 мм и толщиной пленки 0,5 мкм) с сорбентом 100% полиэтиленгликолем (Phenomenex, США).

Образец полимерного материала гомогенизировали, среднюю пробу массой 5 г помещали в полистирольный герметичный пробоотборник объемом 60 мл при температуре 22 ± 2 ºС и выдерживали 30 мин. для установления фазового равновесия. Газовым шприцем отбирали пробу объемом 20 $см^3$, которую вводили в сорбционную трубку с Tenax II. Введение пробы в хроматограф осуществляли с использованием термодесорбера (ООО «НПФ Мета-хром», РФ).

Условия газохроматографического разделения. Начальная температура колонки составляла 40 ºС в течение 5 мин., далее увеличивали до 140 ºС со скоростью 4 ºС/мин.

Температура детектора пламенной ионизации (ПИД) составляла 250 ºС, температура испарителя - 200 ºС. Оптимизировали давление в капиллярной колонке в пределах 0,5-0,8 атм и, соответственно, расход потока газа-носителя азота с 1,5 до 2,9 мл/мин для наилучшего разделения компонентов пробы.

Регистрировали и обрабатывали хроматограммы в программном обеспечении NetChrom v2. 1., использовали хроматограммы в качестве визуальных образов (профилей) для идентификации и дискриминации образцов, а также определяли концентрацию определенных ЛОС маркеров продуктов деструкции.

Результаты измерений с использованием мультисенсорной системы представляют собой трехмерную матрицу данных (трехмодальные химические данные): выходные кривые p сенсоров массива разной размерности (τ×p точек) при определенном количестве N образцов с числом повторений N≥3-6. Итак, матрицы данных имеют вид τ×p×n, где τ - время измерений 60 ... 600 с. Для статистического анализа результатов необходимо изменить тип данных на двухмодальные понижением размерности и выделения наиболее информативных признаков.

Для лучшей настройки аппроксимирующих параметров рассчитываются статистические показатели точности аппроксимации данных: SSE (сумма квадратичных погрешностей), WSSE (весовая сумма квадратичных погрешностей), R-square (коэффициент детерминации или $R^2$), RMSE (среднеквадратичное отклонение), WRMSE (весовое среднеквадратичное отклонение) [1].

Разработаны программы «Enose Curve Parameters» и «Odor pattern recognition» позволяют рассчитать и сформировать оптимальный набор информативных параметров с последующим

статистическим анализом матрицы данных по метрологическим параметрам: средним значением, стандартным отклонением, относительным стандартным отклонением, доверительным интервалом [2].

Программа позволяет различать образцы по простым критериям без применения сложных алгоритмов обработки многомерных данных за счет выделения информативных признаков и снижения размерности данных.

Сочетание алгоритма и методов машинного обучения позволяет улучшить репрезентативность обучающей выборки и, соответственно, точность моделей, решить проблемы, связанные с мультиколлинеарностью.

## Результаты и их обсуждение

Покрытие сенсоров выбирали по полярности неподвижной фазы, амплитудой отклика сенсора на пары аналитов-маркеров (ацетона, бензола, воды, гексана, толуола, фенола, хлороформа, этанола, этилацетата), стабильностью эксплуатационных характеристик (дрейфом базовой линии и стабильностью массы покрытия).

На первом этапе нашей работы, мы исследовали сорбционные свойства пленок пьезокварцовых сенсоров на основе сорбентов различной полярности и селективности (полиэтиленгликоля себацината (**ПЭГСб**), полиэтиленгликоля адипината (**ПЭГА**), дициклогексано-18-краун-6 (**ДЦГ-18-К-6**), Тритона Х-100 (**ТХ-100**), полиэтиленгликоля 2000 (**ПЭГ-2000**), полидиэтиленгликоля сукцината (**ПДЭГС**), поливинилпирролидона (**ПВП**), полиэтиленгликоля сукцината (**ПЭГСк**), Tween 80, триоктилфосфин оксида (**ТОФО**), пчелиного воска (**BW**), прополиса (**Propolis**), вазелинового масла (**Vaseline**), OV-17, OV-210) относительно основных летучих маркеров полимерных материалов, а также эксплуатационных характеристик сенсоров в статических и динамических условиях анализа.

Для анализа различных групп полимерных материалов необходимо осуществить выбор оптимального числа массива сенсоров, проявляющих перекрестную чувствительность к аналитам. В качестве покрытий сенсоров использовали пленочные покрытия, чувствительные к анализируемым газам. Пленки наносили микрошприцем путем равномерного послойного смачивания поверхности электродов необходимым объемом раствора сорбента в легколетучих растворителях концентрацией 5,0 г / л. Оптимальный массив сенсоров для оценки экологической безопасности полимерных материалов в статических условиях включает покрытие 7 сенсоров различными веществами: **ПЭГСб**, **ПЭГА**, **ДЦГ-18-К-6**, **ТХ-100**, **ПЭГ-2000**, **ПДЭГСк** и **ПВП** массой по 10-20 мкг соответственно. Для динамического анализа легколетучих продуктов деструкции полимерных материалов предложен массив сенсоров с покрытиями **ПЭГА**, **ПЭГСб**, **Tween80**, **ТХ-100**, **ДЦГ-18-К-6**, **ТОФО**, **BW** массой по 5-15 мкг.

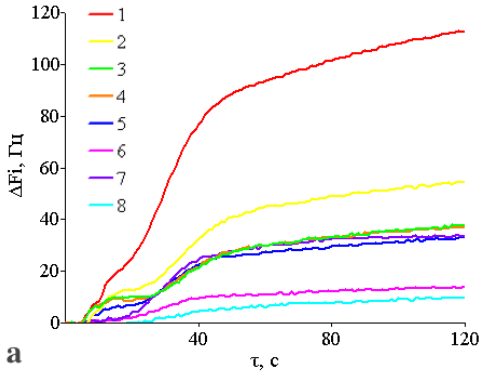



**Рис. 1 - Пример типичного исходного статического отклика сенсора для образца полиэтилена (1 - ПЭГСк, 2 - ПЭГА, 3 - ПЭГСб, 4 - Tween-80, 5 - ТХ-100, 6 - ДЦГ-18-К-6, 7 - ТОФО, 8 - BW)**

**Fig. 1 - An example of a typical initial static sensor response for example of polyethylene (1 - PEGSc, 2 - PEGA, 3 - PEGSb, 4 - Tween-80, 5 - TX-100, 6 - DCG-18-C, 7 - TOPO, 8 - BW)**

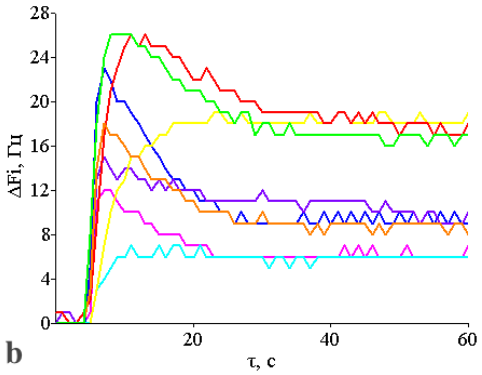



**Рис. 2 - Пример типичного исходного статического отклика сенсора для ацетона (1 - ПЭГСк, 2 - ПЭГА, 3 - ПЭГСб, 4 - Tween-80, 5 - ТХ-100, 6 - ДЦГ-18-К-6, 7 - ТОФО, 8 - BW)**

**Fig. 2 - An example of a typical initial static sensor response for acetone (1 - PEGSc, 2 - PEGA, 3 - PEGSb, 4 - Tween-80, 5 - TX-100, 6 - DCG-18-C, 7 - TOPO, 8 - BW)**

Анализ морфологии поверхностей покрытий сенсоров методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) подтвердил равномерное нанесение пленок с развитым рельефом, шероховатой непрерывной поверхностью, что является предпосылкой адсорбционной активности. Пленка **ПДЭГСк** характеризуется высокой пористостью, как следствие, эффективной поверхностью для сорбции аналитов, подтверждающий результаты определения массовой чувствительности сенсора. Самые большие средние размеры частиц агрегатов покрытия у сенсоров **ПДЭГСк** и **ТОФО** - 0,7 и 0,89 мкм$^2$, Наименьшие размеры – у покрытий **ДЦГ-18-К-6** и **BW** - 0,37 и 0,32 мкм$^2$ соответственно.

Особенности морфологии покрытий **ДЦГ-18-К-6** и **BW** связаны с природой использованного растворителя толуола, что привело к увеличению

плотности полимеров и соответственно слабых откликов сенсоров. Скорость испарения толуола с поверхности более чем в 4 раза выше, чем для ацетона (толуол – 23, ацетон 5, в единицах метилового эфира).

Количественным признаком развитости рельефа и неоднородности (шероховатости) поверхности представляют собой кривую разброса белых и черных пикселей изображения, спроектированных на фронтальную проекцию, которую было предложено оценивать по робастному параметру – длиной вектора данных кривой интенсивности пикселей по площади СЭМ изображения, которая уменьшается в следующей последовательности: **ТОФО** > **ПДЭГСк** > **BW** > **ТХ-100** > **ПЭГСб** > **ДЦГ-18-К-6**. Самые большие изменения характеристик пленок сенсоров происходят в течение 2-3 недель формирование устойчивых реакций на исследуемые аналиты.

Исследования деструкции полимерных материалов с течением времени (эффекта старения полимеров), сопровождаемый уменьшением массы полимерных покрытий, изменением морфологии поверхностей и сорбционных характеристик пленок, указывают на возможность получения статистически надежных результатов анализа аналитов в течение 6 месяцев эксплуатации сенсоров при различных условиях. Предлагаемые датчики характеризуются стабильностью эксплуатационных и метрологических характеристик в течение указанного срока: изменение массы покрытий по 50 сорбционно-десорбционным циклов составляет менее 1%, подтверждающий оборачиваемость сорбционно-десорбционных процессов и не влияет на воспроизводимость откликов сенсоров, дрейф базовых линий составлял 5-50 Гц в зависимости от массовой чувствительности и сорбционной емкости покрытий к парам аналитов и не превышает 4% за 6 месяцев эксплуатации.

Наиболее стабильными характеристиками обладают покрытия на основе **BW**, **ПЭГА**, **ПЭГСб**, **ТОФО**, **ТХ-100**, которые можно рекомендовать для использования в динамическом и фронтальном парофазном анализе.

Проводили анализ дискриминационной (разрешающей) способности массива сенсоров относительно детектирования выбранных тест-веществ и летучих маркеров полимерных материалов. На первом этапе оценивали возможность идентификации аналитиков по использованию визуальных образов (диаграмм), построенных с использованием ΔFimax сенсоров.

Надежность классификационных моделей оценивали методом 4-кратной (сегментированной) перекрестной проверки. Оптимальный объем обучающей выборки (параметров Si и ΔF max) составлял 75 %, тестовой выборки – 25% для идентификации 4 классов полимерных изделий (n=144).

## Заключение

Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено формирование оптимальных по дискриминационной способности массивов газовых сенсоров с универсальными и селективными пленками для анализа многокомпонентных газовых проб. Полученные результаты анализа морфологии поверхности созданных пленок сенсоров, газочувствительных и эксплуатационных характеристик позволяет рекомендовать массивы из 6-8 сенсоров для анализа различных групп полимерных материалов в статических и динамических условиях. Созданы массивы пьезокварцовых сенсоров с покрытиями **ПЭГСб**, **ПЭГА**, **ДКГ-18-К-6**, **ТХ - 100**, **ПЭГ-2000**, **ПДЭГСк**, **ПВП** для анализа летучих соединений на поверхности полимерных материалов, с покрытиями **ПЭГСк**, **ПЭГА**, **ПЭГСб**, **Tween 80**, **ТХ-100**, **ДГ-18-К-6**, **ТОФО**, **BW** для обнаружения летучих продуктов термоокислительной деструкции полимеров. Рекомендуемый срок эксплуатации пьезокварцовых сенсоров не менее 6 месяцев.

Показано, что выбранные полимерные и специфические сенсорные пленки характеризуются высокой сорбционной емкостью и массовой чувствительностью в отношении основных летучих маркеров и классов летучих соединений полимерных материалов (альдегидов, кетонов, спиртов, углеводородов, карбоновых кислот, аминов и т. д.), перекрестная селективность сенсоров к ряду исследуемых аналитов позволяет выделить их идентификационные признаки в многокомпонентной пробе.

На примере образцов пластически масс непищевого назначения, нами предложен способ идентификации вида пластмасс по специфическим летучим органическим веществам, образующихся на и поверхности. Мы выбрали наиболее распространенные виды пластиков, используемых в бытовых целях (поликарбонат, полистирол и поливинилхлорид). Для каждого вида пластмасс характерен свой состав газовой фазы и специфические тест-вещества: фенол и ацетон (поликарбонат), стирол (полистирол).

Нами предложен алгоритм классификации легколетучих органических веществ из полимерных материалов на группы опасности, исходя из содержания в них ЛОС. При том, мы выбирали органическое соединение с наиболее высоким классом опасности.

На основании проведенных экспериментов, определены идентификационные параметры эффективности сорбционного извлечения ЛОС для анализируемых материалов. Раздельное определение бензола и толуола невозможно, в смесях детектирование фенола возможно по параметру А(ПЭГСб/ТОФО).

*Работа выполнена в рамках реализации Программы развития ФГБОУ ВО «КНИТУ» (ПСАЛ Приоритет 2030)*

## Литература

1. V.G. Shtyrlin, E.M. Gilyazetdinov, N.Yu. Serov, D.F. Pyreu, M.S. Bukharov, A.A. Krutikov, N.S. Aksenin, A.I.

Gizatullin, A.V. Zakharov, Inorg. Chim. Acta., **477**, 135-147 (2018).
2. Т.А. Кучменко, Сорбцион. и хроматограф. Процессы, **1**, 16-22 (2002).
3. A. Ziyatdinov Sens. And Actuators B, **146**, 460-465 (2010).
4. C. Natale, F. Davine, A. D'Amico, Sens. And Actuators., **25**, 237-241 (1995).
5. M. Holmberg, F. Davide, C. DiNatale, A. D'Amico, F. Winquist, I. Lundstrom, Sens. And Actuators, **42**, 3, 185-194 (1997).
6. T. Skov, R. Bro, Sensors and Actuators B., **106**, 5, 719-729 (2005).
7. C. Di Natale, A. Macagnano, S. Nardis, R. Paolesse, C. Falconi, E. Proietti, P. Siciliano, R. Rella, A. Taurino, A. D'Amico, Sensors and Actuators, B: Chemical, **78**, 303-309 (2001).
8. P. Reboredo-Rodríguez, C. González-Barreiro, B. Cancho-Grande, J. Simal-Gándara, Food Control, **25**, 2, 684-695 (2012).
9. Z. Haddi, H. Alami, N. El Bari, M. Tounsi, H. Barhoumi, A. Maaref, N. Jaffrezis-Renault, B. Bouchikhi (2013). Food Research International, **54**, 2, 1488-1498 (2013).
10. D.C. Frank, C.M. Owen, J. Patterson, LWT - Food Science and Technology, **37**, 2, 139-154 (2004).
11. T. Bintsis, R.K. Robinson, Food Chemistry, **88**, 3, 435-441 (2004).
12. H. Ochi, T. Bamba, H. Naito, K. Iwatsuki, E. Fukusaki, Journal of Bioscience and Bioengineering, **114**, 5, 506-511 (2012).
13. R. Castro, R. Natera, P. Benitez, C. Barroso, Analytica Chimica Acta, **513,** 1, 141–150 (2004).
14. D. Jacobson, A.R. Monforte, A.C.S. Ferreira, Journal of Agricultural and Food Chemistry, **61**, 10, 2513-2521 (2013).
15. A.E. Springer, J. Riedl, S. Esslinger, T. Roth, M.A. Glomb, C. Fauhl-Hassek, Journal of Agricultural and Food Chemistry, **62**, 28, 6844-6851 (2014).

## References

1. V.G. Shtyrlin, E.M. Gilyazetdinov, N.Yu. Serov, D.F. Pyreu, M.S. Bukharov, A.A. Krutikov, N.S. Aksenin, A.I. Gizatullin, A.V. Zakharov, *Inorg. Chim. Acta*., **477**, 135-147 (2018).
2. T.A. Kuchmenko, *Sorbtsionn. i hromatograf. processes*, **1**, 16-22 (2002).
3. A. Ziyatdinov *Sens. And Actuators B*, **146**, 460-465 (2010).
4. C. Natale, F. Davine, A. D'Amico, *Sens. And Actuators*., **25**, 237-241 (1995).
5. M. Holmberg, F. Davide, C. DiNatale, A. D'Amico, F. Winquist, I. Lundstrom, *Sens. And Actuators*, **42**, 3, 185-194 (1997).
6. T. Skov, R. Bro, *Sensors and Actuators* B., **106**, 5, 719-729 (2005).
7. C. Di Natale, A. Macagnano, S. Nardis, R. Paolesse, C. Falconi, E. Proietti, P. Siciliano, R. Rella, A. Taurino, A. D'Amico, Sensors and Actuators, B: Chemical, 78, 303-309 (2001).
8. P. Reboredo-Rodríguez, C. González-Barreiro, B. Cancho-Grande, J. Simal-Gándara, Food Control, 25, 2, 684-695 (2012).
9. Z. Haddi, H. Alami, N. El Bari, M. Tounsi, H. Barhoumi, A. Maaref, N. Jaffrezis-Renault, B. Bouchikhi (2013). Food Research International, 54, 2, 1488-1498 (2013).
10. D.C. Frank, C.M. Owen, J. Patterson, LWT - Food Science and Technology, 37, 2, 139-154 (2004).
11. T. Bintsis, R.K. Robinson, Food Chemistry, 88, 3, 435-441 (2004).
12. H. Ochi, T. Bamba, H. Naito, K. Iwatsuki, E. Fukusaki, Journal of Bioscience and Bioengineering, 114, 5, 506-511 (2012).
13. R. Castro, R. Natera, P. Benitez, C. Barroso, Analytica Chimica Acta, 513, 1, 141–150 (2004).
14. D. Jacobson, A.R. Monforte, A.C.S. Ferreira, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 61, 10, 2513-2521 (2013).
15. A.E. Springer, J. Riedl, S. Esslinger, T. Roth, M.A. Glomb, C. Fauhl-Hassek, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 62, 28, 6844-6851 (2014).

© **К. Ю. Никитина** – студент кафедры Химии и технологии переработки эластомеров, Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, karina2004nikitina@mail.ru; **А. Д. Лифанов** – к.х.н., доцент кафедры Общей химической технологии, КНИТУ, lifanov84@mail.ru

© **K. Yu. Nikitina** – Student of the Department of Chemistry and Processing Technology of Elastomers, Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, karina2004nikitina@mail.ru; **A. D. Lifanov** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of the Department of General Chemical Technology, KNRTU, lifanov84@mail.ru.

*УДК 665.71:547.279.53:665.766.2* *DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_65*

**М. З. Зарифянова, Д. Д. Аврамович, А. В. Шарифуллин,**
**М. А. Бочков, А. П. Андреев, Е. Р. Мадзу Гантсу, Р. Ф. Гимадетдинова**

# ТЕРМОДИНАМИКА ЭКСТРАКЦИОННОГО ПРОЦЕССА ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ МЕЖДУ ВОДНЫМИ И УГЛЕВОДОРОДНЫМИ СРЕДАМИ

*Ключевые слова: жидкостная экстракция, протонодонорные экстрагенты, нафтеновые кислоты, термодинамические характеристики, коэффициент распределения.*

*Данное исследование посвящено определению энтальпии ($\Delta H_P$), энергии Гиббса ($\Delta G_P$) и энтропии ($\Delta S_P$) распределения нафтеновых кислот между водными растворами изопропилового спирта и н-деканом, которые могут быть использованы для обоснования условий осуществления процесса их экстрагирования из среднедистиллятных нефтяных фракций. Исследования проводили на модельной системе, состоящей из нафтеновой кислоты, выделенной из дизельной фракции бакинской нефти, и н-деканом. Концентрация кислот в растворе составляла 0,06 ÷ 0,52 моль/л. Экстракцию проводили водными растворами изопропилового спирта с содержанием воды 15 ÷ 50 % об. при температурах 298-328 К. Линейная аппроксимация выполнена в пакете Excel с использованием линий тренда. Для описания использована линейная модель с достоверностью аппроксимации $R^2$ равной 0,998. С повышением обводненности изопропилового спирта коэффициенты распределения нафтеновых кислот уменьшаются, т.к. имеет место большая гидратация молекул изопропилового спирта, затрудняющая процесс экстракции. Добавление к н-декану вторичного бутилбензола также приводит к снижению значения коэффициентов распределения нафтеновых кислот. Это объясняется образованием молекулярных комплексов, затрудняющих переход молекул нафтеновых кислот в фазу водного раствора изопропилового спирта. Взаимодействие молекул нафтеновых кислот с надмолекулярной структурой водного раствора изопропилового спирта сопровождается выделением тепла, количество которого увеличивается с уменьшением содержания воды в изопропиловом спирте. До содержания воды 30 % об. $\Delta G_P$ имеет отрицательные значения. Оптимальное содержание воды в изопропиловом спирте равно 15 % об. Процесс экстрагирования нафтеновых кислот из н-декана водным раствором изопропилового спирта термодинамически вероятен до содержания воды 30 % об.*

**M. Z. Zarifyanova, D. D. Avramovich, A. V. Sharifullin,**
**M. A. Bochkov, A. P. Andreev, E. R. Madzu Gantsu, R. F. Gimadetdinova**

# THERMODYNAMICS OF THE EXTRACTION PROCESS OF REDISTRIBUTION OF PETROLEUM ACIDS BETWEEN AQUEOUS AND HYDROCARBON MEDIA

*Keywords: liquid extraction, proton-donating extractants, naphthenic acids, thermodynamic characteristics, distribution coefficient.*

*The study is devoted to the determination of the enthalpy ($\Delta H_P$), Gibbs energy ($\Delta G_P$) and entropy ($\Delta S_P$) of the distribution of naphthenic acids between aqueous solutions of isopropyl alcohol and n-decane, which can be used to justify the conditions of their extraction from oxidates of medium distillate petroleum fractions. The research was carried out on a model system consisting of naphthenic acid isolated from the diesel fraction of Baku oil and n-decane. The concentration of acids in the solution was 0.06 ÷ 0.52 mol/l. Extraction was performed with aqueous solutions of isopropyl alcohol with a water content of 15 ÷ 50% vol. at a temperature of 298-328 K. Linear approximation was performed in Excel using trend lines. A linear model with an approximation accuracy of $R^2$ equal to 0,998 was used for the description. With an increase in the water content of isopropyl alcohol, the distribution coefficients of naphthenic acids decrease, since there is a large hydration of isopropyl alcohol molecules, which complicates the extraction process. The addition of sec-butylbenzene to n-decane also leads to the distribution coefficients of naphthenic acids decrease. This is explained by the formation of molecular complexes that impede the transition of naphthenic acid molecules into the phase of an aqueous solution of isopropyl alcohol. The naphthenic acid molecules with the isopropyl alcohol aqueous solution supramolecular structure interaction is accompanied by the release of heat, which amount increases with a decrease in the water content in isopropyl alcohol. $\Delta G_P$ has negative values up to a water content of 30% vol. The optimal water content in isopropyl alcohol is 15% vol. The process of extracting naphthenic acids from n-decane with an aqueous solution of isopropyl alcohol is thermodynamically probable up to a water content of 30% vol.*

## Введение

Наиболее изученным классом кислородсодержащих соединений в составе нефти являются нефтяные кислоты. Термин «нефтяные кислоты» включает все алифатические, алициклические (нафтеновые), ароматические кислоты в нефти. Кислоты, выделенные из среднедистиллятных фракций, являются практически целиком нафтеновыми [1]. Долгое время термин «нефтяные кислоты» отождествлялся с термином «нафтеновые кислоты».

Нафтеновые кислоты представляют собой структуры, содержащие одно- или более пяти- или шестичленных циклоалкановых колец, алифатическую цепь и карбоксильную группу, которая отделена от нафтенового кольца несколькими метиленовыми группами [2].

Нафтеновые кислоты являются важным техническим сырьем и могут быть использованы в качестве экстрагентов цветных металлов, антидетонационных добавок к моторным топливам, ингибиторов коррозии, растворителей полимеров и каучуков, антисептических средств [3].

Богатейшим источником нефтяных кислот, в особенности нафтенового основания, являются нефти Азербайджана, содержание кислот в которых составляет 1,5-2,0 % [1]. Ведется поиск нефтей, богатых нефтяными кислотами, среди российских месторождений. В работе [4] показано, что фракция 240-350ºС, представляющая промышленный интерес, составляет 59,23 % от суммы всех кислот нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения (РФ, Краснодарский край) и 65,96 % от суммы всех кислот из нефти Нафталанского месторождения (Республика Азербайджан).

Ограниченность естественных запасов нефтей с высоким содержанием нафтеновых кислот требует изыскания новых способов их получения. Например, разработан метод жидкофазного окисления кислородом воздуха нафтеновых концентратов, выделенных из дизельных фракций тяжелых нефтей, в присутствии комплексов металлов переменной валентности Cr, Ni, Co, Mn [5]. Выход синтетических нафтеновых кислот составляет 30 %.

Промышленное производство нафтеновых кислот базируется на выделении их из нефтей щелочной экстракцией [6]. Сырьем являются узкие нефтяные фракции – керосиновые, газойлевые, дизельные. Фракции обрабатывают водным раствором гидрооксида натрия, соли кислот переходят в щелочной слой:

$$RCOOH + NaOH \rightarrow RCOONa + H_2O$$

Чем выше концентрация щелочи и молекулярная масса кислот, тем больше они удерживают углеводородные неомыляемые компоненты.

Получаемые растворы солей натрия в дальнейшем подкисляют серной кислотой для выделения свободных нафтеновых кислот:

$$2\ RCOONa + H_2SO_4 \rightarrow 2\ RCOOH + Na_2SO_4$$

Нафтеновые кислоты при отстаивании выделяются в виде верхнего масляного слоя. Чтобы избежать образования стойких эмульсий процесс проводят при повышенных температурах, однако, при этом увеличивается степень гидролиза образующихся солей. Из производственных сточных вод нафтеновые кислоты удаляют экстракцией керосином в присутствии $Fe^{3+}$ [7].

Известен способ выделения нафтеновых кислот из среднедистиллятных фракций посредством экстракции растворителем, содержащим метанол, воду и 2-3 % аммиака [8]. Применение водо-спиртовых растворов позволяет сократить количество углеводородных неомыляемых компонентов в составе получаемых кислот в силу их меньшей растворимости.

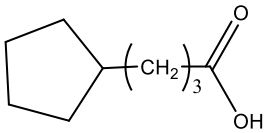
Наибольшей избирательностью при выделении нафтеновых кислот обладают протонодонорные экстрагенты, наиболее технологичным из которых является изопропиловый спирт (ИПС) [9, 10]. Функциональная группа -OH в молекуле ИПС способна образовывать водородную связь с молекулами нафтеновых кислот, обеспечивая высокую избирательность.

При добавлении воды к ИПС экстракционные свойства и четкость разделения полярных гетероатомных соединений, входящих в состав нефтяных дистиллятов, и углеводородов повышается. Водные растворы ИПС обладают устойчивой во времени надмолекулярной структурой, размеры которой зависят от содержания воды [11]. Размеры ячеек и объемы внутренних полостей имеют меньшие значения, чем для абсолютизированного спирта и изменяются в зависимости от содержания в нем воды.

Цель работы – установление влияния воды на термодинамические характеристики распределения нафтеновых кислот между водными растворами ИПС и углеводородами нефтяной фракции, а также выявления механизма этого распределения.

## Экспериментальная часть

Исследования проводили на модельной системе. В работе использовали реагенты класса х.ч.: н-декан (АО «ЭКОС-1»), 2-пропанол (АО «ЭКОС-1»), вторичный бутилбензол («Acros Organic»). В качестве распределяемого компонента использовали нафтеновую кислоту, выделенную из дизельной фракции бакинской нефти методом омыления, имеющую следующие физико-химические показатели [12]: пределы выкипания при 133,3 Па 110-120ºС; $d_4^{20}$ – 0,9857; $n_D^{20}$ – 1,4622; кислотное число (КЧ) – 360 мг KOH/г; молекулярная масса – 156; брутто-формула $C_9H_{16}O_2$, структурная формула




Для построения калибровочного графика были приготовлены растворы с содержанием нафтеновых кислот в н-декане: 2 мас. % (0,06 моль/л); 4 мас. % (0,20 моль/л); 6 мас. % (0,30 моль/л); 8 мас. % (0,41 моль/л); 10 мас. % (0,52 моль/л). По стандартной методике способом прямого титрования были определены КЧ растворов равные 16,80; 25,15; 30,02; 36,25; 41,13 мг KOH/г соответственно [13].

Линейная аппроксимация была выполнена в пакете Excel с использованием линий тренда. Для описания была использована линейная модель с достоверностью аппроксимации $R^2$ равной 0,998, стандартные отклонения $S_0$ не превышали 0,01.

Калибровочные графики определения содержания нафтеновых кислот в углеводородной фазе описываются уравнениями:

$$C_У = -3{,}90 + 0{,}331\ КЧ,\ \text{мас. \%} \quad (1)$$

$$C_У = -0{,}26 + 0{,}019\ КЧ,\ \text{моль/л} \quad (2)$$

Исследовались водные растворы ИПС с содержанием воды 15÷50 % об. При обводненности ИПС менее 15 % об. происходит бесконечное растворение компонентов друг в друге.

Для определения коэффициентов распределения нафтеновых кислот ($K_0$) между водными растворами ИПС и н-деканом осуществляли экстракцию при

температуре 298-328 К. Контактирование равнообъемных (по 25 см$^3$) количеств исходного раствора нафтеновой кислоты в н-декане и водного раствора ИПС проводили в течение 30 мин в термостатированных воронках, температура в которых поддерживалась циркуляционным термостатом с точностью ± 0,1°С. После расслаивания (до прозрачности) сосуществующие фазы разделяли и измеряли их объемы и массы.

В верхней углеводородной фазе определяли КЧ, по которому с использованием калибровочного графика, описанного уравнением (2), рассчитывали содержание нафтеновых кислот в равновесной углеводородной фазе ($C_У$). Содержание нафтеновых кислот в фазе водного раствора ИПС ($C_Р$) определяли по разнице между содержанием его в исходном углеводородном растворе и углеводородной фазе. Коэффициенты распределения нафтеновых кислот рассчитывали по формуле:

$$K_0 = C_Р/C_У, \quad (3)$$

## Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены зависимости концентраций нафтеновых кислот в фазе водного раствора ИПС от концентраций их в равновесной углеводородной фазе, которые носят линейный характер. Это говорит о том, что в обеих фазах нафтеновые кислоты находятся в неассоциированном мономерном состоянии, и коэффициенты распределения $K_0$ соответствуют тангенсам углов наклона этих зависимостей.

Достоверность аппроксимации изотерм распределения $R^2$ не менее 0,992, стандартные отклонения $S_0$ не превышали 0,01.

Численные значения коэффициентов распределения $K_0$ нафтеновых кислот между водными растворами ИПС и н-деканом при различных температурах представлены в табл. 1.

Из характера расположения изотерм распределения и данных табл. 1 видно, что $K_0$ сильно снижаются с повышением обводненности ИПС. При высоком содержании воды имеет место большая гидратация молекул ИПС, которая затрудняет их контакт с молекулами нафтеновых кислот.

Добавление к н-декану ароматического углеводорода – вторичного бутилбензола приводит к снижению значения констант распределения нафтеновых кислот. Например, при 30 %-ной обводненности ИПС и температуре 298 К константа распределения нафтеновых кислот в н-декане $K_0$ = 1,26, а с добавлением 0,82 моль/л вторичного бутилбензола $K_0$ = 0,93. Это объясняется образованием молекулярных комплексов нафтеновых кислот с ароматическим углеводородом в углеводородной фазе, что затрудняет переход молекул нафтеновых кислот в фазу водного раствора ИПС.

Энтальпия распределения ($\Delta H_Р$) характеризует интенсивность межмолекулярного взаимодействия и может быть определена по уравнению изобары Вант-Гоффа [14]:

$$\frac{d \lg K_0}{dT} = \frac{\Delta H_P}{RT^2} \quad (4)$$

Энтальпию распределения нафтеновых кислот вычисляли по температурной зависимости lg $K_0$ от обратной температуры, которую аппроксимировали по методу наименьших квадратов уравнением вида [15]:

$$\lg K_0 = g + m\frac{1000}{T}, \quad (5)$$

где g и m – коэффициент регрессии, Т – температура, К.

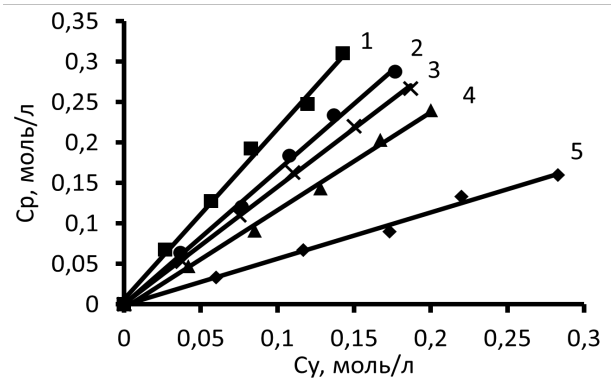



**Рис. 1 – Изотермы распределения нафтеновых кислот между водными растворами изопропилового спирта и н-деканом, Т = 298 К. Содержание воды в ИПС, % об.: 1 – 15; 2 – 20; 3 – 25; 4 – 30; 5 – 40**

**Fig. 1 – Isotherms of naphthenic acid distribution between aqueous solutions of isopropyl alcohol (IPS) and n-decane, T = 298 K. Water content in IPS, % vol.: 1 – 15; 2 – 20; 3 – 25; 4 – 30; 5 – 40**

**Таблица 1 – Коэффициенты распределения нафтеновых кислот между водными растворами изопропилового спирта и н-деканом**

**Table 1 – Distribution coefficients of naphthenic acids between aqueous solutions of isopropyl alcohol and n-decane**

| Содержание воды в ИПС, % об. | Температура, К | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 298 | 308 | 318 | 328 |
| 15 | 2,04 | 1,66 | 1,64 | 1,40 |
| 20 | 1,59 | 1,43 | 1,38 | 1,35 |
| 25 | 1,49 | 1,31 | 1,29 | 1,18 |
| 30 | 1,26 | 1,23 | 1,19 | 1,15 |
| 40 | 0,60 | 0,57 | 0,56 | 0,54 |
| 50 | 0,32 | 0,26 | 0,25 | 0,23 |

Энтальпии распределения соответствует тангенс угла наклона этих зависимостей. Свободную энергию распределения ($\Delta G_Р$) нафтеновых кислот рассчитывали из уравнения изотермы Вант-Гоффа [16]:

$$\Delta G_P = -RT \ln K_0, \quad (6)$$

где R – универсальная газовая постоянная

Свободная энергия распределения $\Delta G_P$ является величиной, включающей энергетическую и структурную составляющие процесса распределения.

Из уравнения Гиббса-Гельмгольца произведен расчет энтропии распределения ($\Delta S_P$) нафтеновых кислот:

$$\Delta S_P = \frac{\Delta H_P - \Delta G_P}{T} \qquad (7)$$

Значения термодинамических характеристик распределения нафтеновых кислот приведены в табл. 2. Анализируя данные табл. 2 можно утверждать, что распределение нафтеновых кислот сопровождается выделением небольшого количества тепла. Чем меньше содержание воды в ИПС, тем большее количество тепла выделяется за счет взаимодействия молекул нафтеновой кислоты с надмолекулярной структурой водного раствора ИПС.

На рис. 2 приведены зависимости $\Delta G_P$ нафтеновых кислот от содержания воды в ИПС.

**Таблица 2 – Термодинамические характеристики распределения нафтеновых кислот между водными растворами изопропилового спирта и н-деканом и корреляционные параметры уравнения (5), Т = 298 К**

**Table 2 – Thermodynamic characteristics of the distribution of naphthenic acids between aqueous solutions of isopropyl alcohol and n-decane and correlation parameters of equation (5), T = 298 K**

| Содержание воды в ИПС, % об. | -g | m | $R^2$ | $S_0$ | $-\Delta H_P$, кДж/моль | $\Delta G_P$, кДж/моль | $-\Delta S_P$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 15 | 1,314 | 0,480 | 0,956 | 0,019 | 9,20 | -1,76 | 24,96 |
| 20 | 0,564 | 0,226 | 0,941 | 0,011 | 4,32 | -1,15 | 10,62 |
| 30 | 0,353 | 0,136 | 0,995 | 0,002 | 2,60 | -0,58 | 6,80 |
| 40 | 0,665 | 0,130 | 0,990 | 0,003 | 2,50 | 1,29 | 12,72 |

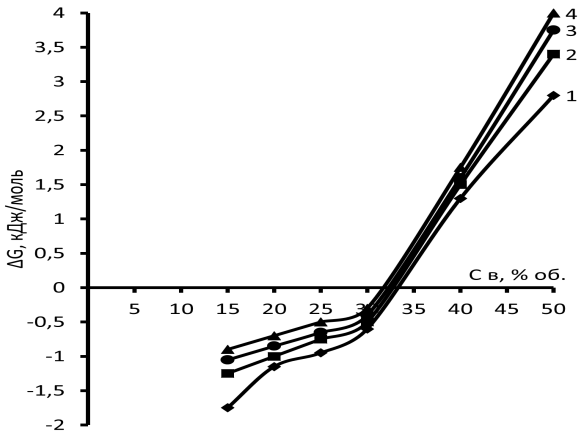



**Рис. 2 – Зависимость свободной энергии распределения нафтеновых кислот от содержания воды в изопропиловом спирте. Температура, К: 1 – 298; 2 – 308; 3 – 318; 4 – 328**

**Fig. 2 – Dependence of the free energy distribution of naphthenic acids on the water content in isopropyl alcohol. Temperature, K: 1 – 298; 2 – 308; 3 – 318; 4 – 328**

Отрицательное значение $\Delta G_P$ означает самопроизвольное протекание процесса распределения нафтеновых кислот из органической фазы в фазу водного раствора ИПС, положительное значение – самопроизвольное протекание процесса в противоположном направлении [14].

Зависимости $\Delta G_P$ нафтеновых кислот от содержания воды в ИПС (рис.2) показывают, что до содержания воды 30 % об. $\Delta G_P$ имеет отрицательные значения, что подтверждает термодинамическую вероятность экстрагирования нафтеновых кислот водными растворами ИПС.

При более высокой обводненности $\Delta G_P$ являются положительными величинами, при контактировании фаз в этих условиях нафтеновые кислоты перераспределяются из фазы растворителя в углеводородную фазу.

Минимальное значение $\Delta G_P$ имеет при объемном содержании воды, равном 15 %, что является наиболее оптимальным составом смешанного растворителя.

Термодинамическая возможность реализации процесса возрастает с понижением температуры, так как при этом (табл. 1) возрастает коэффициент распределения.

## Заключение

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что с повышением обводненности ИПС значения коэффициентов распределения $K_0$ нафтеновых кислот снижаются. Увеличение содержания воды в смешанном растворителе приводит к увеличению гидратных оболочек ИПС и нафтеновых кислот, препятствующих их контакту друг с другом.

2. Присутствие ароматических углеводородов приводит к образованию молекулярных комплексов с нафтеновыми кислотами в углеводородной фазе, что затрудняет переход молекул нафтеновых кислот в фазу водного раствора ИПС.

3. До содержания воды 30 % об. $\Delta G_P$ имеет отрицательные значения, что говорит о термодинамической вероятности экстрагирования нафтеновых кислот водными растворами ИПС. Наиболее оптимальное содержание воды в ИПС составляет 15 % об.

## Литература


1. Н.С. Наметкин, Г.М. Егорова, В.Х. Хамаев, *Нафтеновые кислоты и продукты их химической переработки*. Химия, Москва, 1982, 184 с.
2. В.Д. Рябов, *Химия нефти и газа*, ИД «Форум», Москва, 2019, 335 с.
3. М.Ю. Исмоилов, М.Ё. Имомова, *Universum: химия и биология : электрон. научн. журн.*, **101**, 11, (2022). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/14451. DOI: 10.32743/UniChem.2022.101.11.14451.
4. О.А. Стоколос, Л.В. Иванова, А.С. Сорокина, В.Н. Кошелев, *Нефтехимия*, **60**, 1, 26–33 (2020). DOI: 10.31857/S002824212001013X.
5. В.М. Аббасов, Л.И. Алиева, Л.М. Эфендиева, Л.Г. Нуриева, М.М. Аббасов, *Катализ в промышленности*, 6, 28–32 (2014).
6. Л.В. Иванова, В.Н. Кошелев, Н.А. Сокова, Е.А. Буров, О.В. Примерова, *Труды РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина*, **270**, 1, 68–80 (2013).
7. Ф.И. Шекилиев, Г.И. Келбалиев, Г.З. Сулейманов, *Бюллетень науки и практики*, **6**, 3, 32–38 (2020). DOI: 10.33619/2414-2948/52/0310.33619/2414-2948/52/03.
8. Y. Sotoudeh, M.H. Niksokhan, A.R. Karbassi, M.R. Sarafrazi, *Pollution*, **9**, 1, 254–270 (2023). DOI: 10.22059/poll.2022.344876.1532.
9. В.Г. Козин, Л.Э. Комлева, И.Н. Дияров, *Нефтехимия*, **29**, 1, 19–23 (1989).
10. М.З. Зарифянова, С.Д. Вафина, С.Н. Тунцева, Р.Р. Валиуллина, *Вестник технологического университета*, **15**, 17, 218–219 (2012).
11. В.Г. Козин, Р.Г. Салахутдинов, М.З. Зарифянова, М.Ш. Ягфаров, *Известия вузов. Химия и химическая технология*, **33**, 2, 38–40 (1990).
12. М.З. Зарифянова, М.А. Бочков, Д.Д. Аврамович, А.П. Андреев, Е.Р. Мадзу Гантсу, Х.Э. Харлампиди, *Вестник технологического университета*, **26**, 9, 59–65 (2023). DOI: 10.55421/1998-7072_2023_26_9_59.
13. Б.М. Рыбак, *Анализ нефти и нефтепродуктов*, ГосТехИздат, Москва, 1962, С. 449–452.
14. Р.Е. Трейбал, *Жидкостная экстракция*, Химия, Москва, 1966. 724 с.
15. И.М. Коренман, *Экстракция в анализе органических веществ*, Химия, Москва, 1977. 199 с.
16. М.Х. Карапетьянц, *Введение в теорию химических процессов*, Высш. школа, Москва, 1970. 287 с.


## References


1. N.S. Nametkin, G.M. Egorova, V.H. Khamaev, *Naphthenic acids and products of their chemical processing.* Chemistry, Moscow, 1982, 184 p.
2. V.D. Ryabov, *Chemistry of Oil and Gas*, Forum Publishing House, Moscow, 2019. 335 p.
3. M. Ismoilov, M. Imomova, *Universum: Chemistry and Biology : electron. scientific Journal.*, **101**, 11, (2022). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/14451. DOI: 10.32743/UniChem.2022.101.11.14451.
4. O.A. Stokolos, L.V. Ivanova, A.S.Sorokin, V.N. Koshelev, *Petrol. Chem.*, **60**, 1, 22–29 (2020). DOI: 10.1134/S0965544120010132.
5. V.M. Abbasov, L.I. Aliyeva, L.M. Efendieva, L.G. Nurieva, M.M. Abbasov, *Catalysis in industry*, **6**, 28–32 (2014).
6. L.V. Ivanova, V.N. Koshelev, N.A. Sokova, E.A. Burov, O.V. Primerova, *Proceedings of Gubkin Russian State University of Oil and Gas*, **270**, 1, 68–80 (2013).
7. F.I. Shekiliyev, G.I. Kalbaliyev, G.Z. Suleimanov, *Bulletin of Science and Practice*, **6**, 3, 32–38 (2020). DOI: 10.33619/2414-2948/52/03.
8. Y. Sotoudeh, M.H. Niksokhan, A.R. Karbassi, M.R. Sarafrazi, *Pollution*, **9**, 1, 254–270 (2023). DOI: 10.22059/poll.2022.344876.1532.
9. V.G. Kozin, L.E. Komleva, I.N. Diyarov, *Petrol. Chem.*, **29**, 1, 19–23 (1989).
10. M.Z. Zarifyanova, S.D. Vafina, S.N. Tuntseva, R.R. Valiullina, *Herald of Technological University*, **15**, 17, 218–219 (2012).
11. V.G. Kozin, R.G. Salakhutdinov, M.Z. Zarifyanova, M.Sh. Yagfarov, *Izvestiya VUZov. Chemistry and chemical technology,* **33**, 2, 38–40 (1990).
12. M.Z. Zarifyanova, M.A. Bochkov, D.D. Avramovich, A.P. Andreev, E.R. Maju Gantsu, Kh.E. Kharlampidi, *Herald of Technological University*, **26**, 9, 59–65 (2023). DOI: 10.55421/1998-7072_2023_26_9_59.
13. B.M. Rybak, *Analysis of oil and petroleum products*, Gostekhizdat, Moscow, 1962, pp. 449–452.
14. R.E. Treybal, *Liquid extraction*, Chemistry, Moscow, 1966, 724 p.
15. I.M. Korenman, *Extraction in the analysis of organic substances*, Chemistry, Moscow, 1977, 199 p.
16. M.H. Karapetyants, *Introduction to the theory of chemical processes*, Higher School, Moscow, 1970, 287 p.



**© М. З. Зарифянова** – д-р техн. наук, профессор кафедры Общей химической технологии (ОХТ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, zmuslimaz@mail.ru; **Д.Д. Аврамович** – аспирант кафедры ОХТ КНИТУ, avramovichd@gmail.com; **А. В. Шарифуллин** – д-р техн. наук, профессор кафедры Химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, sharifullin67@mail.ru; **М. А. Бочков** – ассистент кафедры ОХТ КНИТУ, max.b-87@mail.ru; **А. П. Андреев** – бакалавр кафедры ОХТ КНИТУ, andreevaleksandr617@gmail.com; **Е. Р. Мадзу Гантсу** – магистр кафедры ОХТ КНИТУ, madzougantsouephremroy@gmail.com; **Р. Ф. Гимадетдинова** – магистр кафедры ОХТ КНИТУ, gimadetdinova03@mail.ru

**© M. Z. Zarifyanova** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Department of General Chemical Technology (GCT), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, zmuslimaz@mail.ru; **D. D. Avramovich** – PhD-student of the GCT department, KNRTU, avramovichd@gmail.com; **A. V. Sharifullin** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Department of Chemical Technology of Oil and Gas Refining, KNRTU, sharifullin67@mail.ru; **M.A. Bochkov** – Assistant of the GCT department, KNRTU, max.b-87@mail.ru; **A. P. Andreev** – Bachelor of the GCT department, KNRTU, andreevaleksandr617@gmail.com; **E. R. Madzu Gantsu** – Master-student of the GCT department, KNRTU, madzougantsouephremroy@gmail.com; **R. F. Gimadetdinova** – Master-student of the GCT department, KNRTU, gimadetdinova03@mail.ru.

*УДК 544.478.02* *DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_70*

**М. Ю. Антонова, А. Р. Давлетшин, Р. Г. Теляшев, Н. В. Лыжина**

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ Ni-AL СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ

*Ключевые слова: Слоистые двойные оксиды, сверхкритический флюид, фазовый состав, каталитический крекинг, азотная порометрия, газовая хроматография.*

*В настоящее время в России положение с производством катализаторов, соответствующих мировому уровню качества, близко к критическому, а на импортные поставки приходится более 90 % общего объема сырьевого рынка для производства катализаторов. В работе исследована структура и каталитическая активность синтезированных слоистых двойных оксидов Ni-Al в процессе крекинга алканов линейного строения. Для анализа газообразных и жидких продуктов были использованы газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия, элементный анализ, ИК-спектроскопия. Для изучения состава слоистых двойных оксидов использовался рентгеноструктурный и рентгенофлюоресцентный анализ, для определения удельной поверхности – анализатор удельной поверхности. Двойные оксиды никеля и алюминия были синтезированы методом соосаждения. По данным рентгеноструктурного анализа структура полученных слоистых гидроксидов никеля и алюминия соответствуют строению брусита и гидротальцита. Термообработка слоистых двойных гидроксидов никеля и алюминия при 450 °С и выше в токе азота ведёт к увеличению удельной общей поверхности с 59 до 169 м²/г. Полученные двойные оксиды никеля и алюминия состоят преимущественно из октаэдрических структур с размерами кристаллитов более 4 нм. При крекинге длиноцепочных линейных алканов в присутствии двойных оксидов никеля и алюминия со слоистой структурой в конечных продуктах увеличивается доля изо-алканов по сравнению с катализом в присутствии промышленного катализатора крекинга. Степень превращения алканов в процессе крекинга в присутствии слоистого двойного оксида никеля и алюминия достигает 97,5 %. После крекинга слоистые двойные оксиды Ni-Al сохраняет свою структуру и состав.*

**M. Yu. Antonova, A. R. Davletshin, R. G. Telyashev, N. V. Lyzhina**

# STUDY OF THE STRUCTURE AND CATALYTIC ACTIVITY OF Ni-AL LAYERED DOUBLE OXIDES

*Keywords: Layered double oxides, supercritical fluid, phase composition, catalytic cracking, nitrogen porosimetry, gas chromatography.*

*At present, the situation with the production of catalysts corresponding to the world quality level in Russia is close to critical, and import supplies account for more than 70% of the total volume of the country's catalyst market. The work investigates the structure and catalytic activity of synthesized layered double oxides Ni-Al in the process of cracking linear alkanes. Gas chromatography, chromatograph mass spectrometry, elemental analysis, IR spectroscopy were used to analyze gaseous and liquid products. X-ray diffraction and X-ray fluorescence analysis were used to study the composition of layered double oxides, and a specific surface analyzer was used to determine the specific surface. Double oxides of nickel and aluminum were synthesized by the coprecipitation method. According to X-ray diffraction analysis, the structure of the obtained layered hydroxides of nickel and aluminum corresponds to the structure of brucite and hydrotalcite. Heat treatment of layered double hydroxides of nickel and aluminum at 450 °C and higher in a nitrogen flow leads to an increase in the specific total surface area from 59 to 169 m²/g. The resulting double oxides of nickel and aluminum consist predominantly of octahedral structures with crystallite sizes greater than 4 nm. During cracking of long-chain linear alkanes in the presence of double oxides of nickel and aluminum with a layered structure, the proportion of iso-alkanes in the final products increases compared to catalysis in the presence of an industrial cracking catalyst. The degree of conversion of alkanes during cracking in the presence of layered double oxide of nickel and aluminum reaches 97.5%. After cracking, the layered double oxides Ni-Al retain their structure and composition.*

## Введение

На сегодняшний день основные исследования в области катализа связаны с решением проблемы увеличения активности и удельной поверхности отечественных каталитических систем вторичных процессов переработки углеводородного сырья [1,2]. Целый ряд высокоэффективных катализаторов, использующихся на российских нефтеперерабатывающих заводах, например, в процессах гидродепарафинизации, гидрокрекинга, гидроочистки, либо не производятся в стране, либо их физико-химические показатели не позволяют обеспечить производство топлива, соответствующего высоким требованиям по защите окружающей среды [3,4,5]. На сегодняшний день в Российской Федерации доля импортных поставок катализаторов составляет порядка 60 % от общего объема рынка, основными поставщиками ранее были такие известные фирмы, как Grace GmbH (30 %), BASF SE (20 %) и Albemarle Corporation (5 %), а в настоящее время Haihua Industry Group (Китай) [6,7]. Для создания высокоэффективных отечественных катализаторов крайне необходимо проведение всесторонних научно-поисковых исследований [8].

Актуальными направлениями развития нефтеперерабатывающей промышленности, остаются: улучшение эксплуатационных показателей производимых моторных топлив с приближением их к современным европейским стандартам качества; наращивание глубины переработки традиционного углеводородного сырья за счет внедрения новейших технологий; интенсификация сроков обновления ввода новых мощностей и замены устаревших технологий [9,10].

Базовые процессы на нефтеперерабатывающих предприятиях основаны на крекинге углеводородного сырья в ценные компоненты топлив либо в востребованное сырьё нефтехимического комплекса [11]. В качестве катализаторов реакций крекинга углеводородов в настоящее время используются цеолиты [12,13,14]. В классических катализаторах крекинга обычно содержится около 20 % цеолита, а 80 % приходятся на матрицу или связующее [15]. Путем включения в матрицу цеолитов различных центров, можно воздействовать на селективность каталитического крекинга [16,17]. Наиболее применяемые в катализе цеолиты типа A (LTA), X (FAU), Y (FAU) и ZSM-5 (MFI), отличающиеся соотношением Si/Al, количеством катионов, приходящихся на элементарную ячейку, а также ее строением и размером пор (диаметр каналов варьируется от 0,55 до 0,45 нм, объем пор - от 0,15 до 0,35 $м^2/г$) [18,19]. Катализаторы крекинга получают методом ионного обмена катионов металлов в структуру цеолита с последующей его стабилизацией и смешением цеолита со связующим. Полученная композиция из цеолита и связующего после термической обработки образует каталитическую систему [20]. К основным стадиям получения относятся модифицирование цеолита методом ионного обмена, стабилизация цеолита, введение цеолита в алюмосиликатную матрицу, промывка, формование и сушка [21,22].

В качестве альтернативы катализаторам на основе синтетических цеолитов могут быть рассмотрены оксидов со слоистой структурой, представляющие собой структуры. В оксидах со сложной слоистой структурой анионы, располагающиеся в межслоевым пространстве перекрывают их положительный заряд [23,24]. Стоит отметить, что многие цеолитные системы, сульфиды, некоторые разновидности глинистых минеральных соединений, имеют схожую слоистую структуру. Однако только двойные оксиды, обладающие слоистой структурой, имеют необходимые параметры для осуществления контролируемого синтеза каталитических систем. Структура слоистых двойных оксидов смешанного фазового состава подходит для интеркалирования большинства ионов металлов. Отличительная особенность смешанных двойных оксидов, обладающих слоистой структурой, заключается в зависимости количества интерколированных в межслоевое пространство анионов от соотношения в них катионов металлов $M^{2+}/M^{3+}$, которое контролируется при синтезе, что позволяет варьировать концентрацию каталитически активных центров в их матрице [25,26]. Основным способом получения слоистых двойных оксидов является метод соосаждения, заключающийся в совместном осаждении растворов металлов с раствором щелочи при заданном значении pH.

Работа посвящена синтезу и исследованию каталитической активности Ni-Al слоистых двойных оксидов в реакциях крекинга алканов.

В последние десятилетия среди исследователей, работающих в области катализа особый интерес вызывают слоистые двойные оксиды в первую очередь, за счет развитой удельной поверхности, высокой концентрации активных центров, возможности контролируемого изменения соотношения трёх- и двухвалентных катионов металлов, а также простоты и дешевизны получения.

## Материалы и методы

Получение двойных оксидов никеля и алюминия слоистой структуры осуществляли в соответствии с известными методиками, подробно описанными в работах исследователей [10, 11]. Так, одно молярные водные растворы нитратов никеля и алюминия при соотношении катионов металлов $M^{2+}/M^{3+}$ равном соответственно 0,3 доводили до равного объема раствора NaOH и приливали совместно с двух молярным раствором щелочи к дистиллированной воде в объеме 0,1 л, предварительно подогретой на водяной бане до температуры 80 ºС. Далее полученный раствор интенсивно перемешивали с постоянной скоростью 300 об/мин при pH от 8 до 10, выделенный осадок промывали на центрифуге, затем сушили в сушильном шкафу. На завершающем этапе слоистые двойные гидроксиды термобрабатывали в муфельной печи в течении 3 часов при температуре более 500 °С до получения двойных оксидов Ni-Al.

Исследования каталитической активности слоистых двойных оксидов Ni-Al проводились на лабораторной каталитической установки (рис. 1) при температуре около 500 °С и давлениях до 0,5 МПа. Исходная смесь была представлена алканами линейного строения состава $C_{11}$-$C_{22}$ в равном соотношении. Для сравнительного анализа каталитической активности синтезированного слоистого двойного оксида Ni-Al в качестве аналога был выбран промышленный катализатор крекинга, представляющий собой порошок с размерами частиц от 40 до 700 нм, состоящий из кристаллических фаз цеолита, каолинита, иллита.

Каталитическая установка (рис. 1) состоит из реакторного блока оснащённым трубчатым пустотелым металлическим реактором (R-101) с размещенном в нем катализатора в виде стационарном слоя. Реактор обогревается раздвижным двухсекционным нагревателем (H-101). Установка оснащена обогреваемой емкостью смешения сырьевых и газовых потоков (PH-101) перед подачей в реактор, а также системой автоматического формирования потока жидкости (P-104) и газа (MFC-101). Блок разделения продуктов состоит из холодильника (C-101) и сепаратора (S-101), а также контроллером давления (BPR-101).

Термический анализ слоистого двойного гидроксида Ni-Al был выполнен с помощью синхронного термического анализатора STA 6000 PerkinElmer.

Размер агрегатов слоистых двойных гидроксидов и оксидов определялся методом рассеяния и детектирования отраженного/преломленного лазерного света на лазерном анализаторе распределения размеров частиц Horiba LA-950.

Фазовый состав приготовленных смешанных двойных оксидов никеля и алюминия исследовался на

рентгеновском дифрактометре производства Bruker Axs diffractometer в диапазоне углов 2 $\theta$ от 5 º до 70 º, с шагом 0,02 º и временем съемки 1 с/шаг. Во время анализа использовался стандартный держатель полиметилметакрилатовый, включающий образец двойных оксидов, который вращался со скоростью 30 об/мин в своей плоскости.

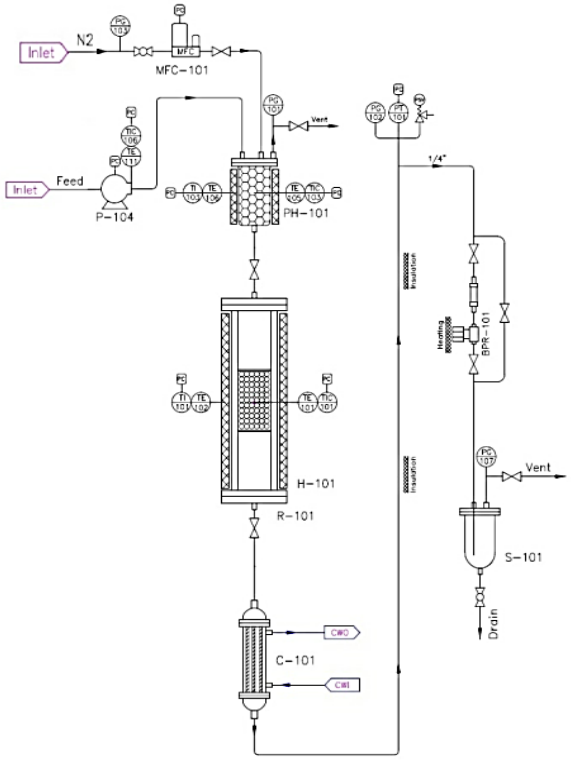



**Рис. 1 – Лабораторно-каталитическая установка**

**Fig. 1 – Laboratory-catalytic installation**

Анадих элементного состава смешанных двойных оксидов выполнялся на рентгенофлуоресцентном спектрометре фирмы Shimadzu (Япония) EDX-800HS2.

Изучение общей удельной поверхности смешанных двойных оксидов проводили с помощью метода термодесорбции $N_2$ на приборе Nova фирмы «Quantachrom» (США).

Каталитическую активность приготовленных двойных оксидов никеля и алюминия оценивали по данным о составе исходной смеси неразветвлённых парафинов и продуктов катализа полученным с помощью газовой хроматографии с на хроматографе фирмы PerkinElmer «Clarus 680» (США) оснащенным масс-спектрометрическим детектором SQ8 MS.

## Обсуждение результатов

По данным термического анализа двойного гидроксида Ni-Al в интервале температур от 80 до 210 °С происходит удалению физически связанной (адсорбированной) воды; в интервале от 210 до 390 °С выделение воды межслоевого пространства; в интервале от 390 до 610 °С дегидроксилирование бруситоподобных слоев; в интервале от 610 до 850 °С декарбоксилирование слоистой структуры (рис. 2).

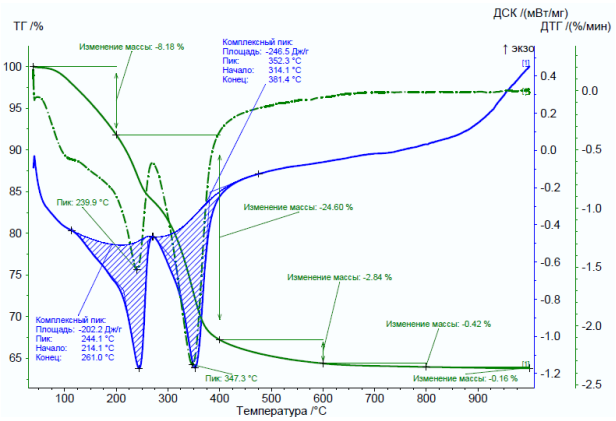


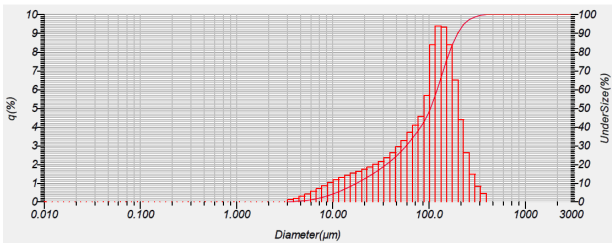

**Рис. 2 – Термический анализ Ni-Al слоистого двойного гидроксида**

**Fig. 2 – Thermal analysis of Ni-Al layered double hydroxide**

По данным анализа размеров агрегатов (рис. 3) порядка 65 % конгломератов смешанных гидроксидов никеля и алюминия слоистой структуры характеризуются размерами в диапазоне от 150 до 800 нм, а 25 % частиц обладают размерами до 90 нм. После термообработке гидроксидов никеля и алюминия, при получении двойных оксидом со слоистой структурой порядка 55 % конгломератов имеют размеры в диапазоне 8-100 нм, а 35 % от 100 до 800 нм.

Кристаллическая фаза двойных гидроксидов никеля и алюминия по данным рентгеноструктурного анализа схожа со структурой гидротальцита (рис. 4).

А




Б

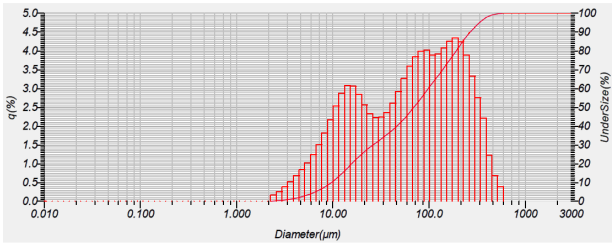



**Рис. 3 – Размер агрегатов: А) слоистого двойного гидроксида Ni-Al; Б) слоистого двойного оксида NI-Al**

**Fig. 3 – Size of aggregates: A) layered double Ni-Al hydroxide; B) layered double NI-Al oxide**

Размер кристаллитов в смешанных оксидах никеля и алюминия составил 6,7 нм. Рентгенограмма полученного смешанного оксида со слоистой структурой содержит оксид никеля с малыми значениями параметров, описывающих кристаллическую решетку, что обусловлено

замещением некоторого количества катионов $Ni^{2+}$ на $Al^{3+}$. Также в составе слоистой структуры присутствует фаза смешанных оксидов переменного состава и аморфная фаза. Замена катионов никеля на катионы алюминия в слоистой структуре составляет 15 %.




**Рис. 4 – Рентгенограмма: А) двойного гидроксида никеля и алюминия со слоистой структурой; Б) двойного оксида никеля и алюминия со слоистой структурой; В) двойного оксида никеля и алюминия со слоистой структурой после катализа.**

**Fig. 4 - X-ray diffraction of: A) double nickel and aluminium hydroxide with layered structure; B) double nickel and aluminium oxide with layered structure; C) double nickel and aluminium oxide with layered structure after catalysis**

Средний размер кристаллитов в полученных смешанных оксидных составляет 4,2 нм. Смешанная оксидная фаза никеля и алюминия представлена схожими с бунзенитом октаэдрическими структурами с малым содержанием шпинельных включений. Согласно рентгеноструктурному анализу (рис. 3), образцы слоистых двойных оксидов после катализа сохраняют свою исходную структуру.

Расчет удельной поверхности проводили по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (табл. 1).

**Таблица 1 - Площади удельной поверхности**

**Table 1 - Specific surface areas**

| Образец | м²/г |
|---|---|
| Смешанный гидроксид никеля и алюминия со слоистой структурой | 58 |
| Смешанный оксид никеля и алюминия со слоистой структурой, прокаленный в токе кислорода | 158 |
| Смешанный оксид никеля и алюминия со слоистой структурой, прокаленный в токе азота | 169 |
| Промышленный катализатор крекинга | 317 |

При прокаливании слоистого двойного гидроксида Ni-Al увеличивается площадь удельной поверхности более чем в 3 раза.

Согласно составу конечных продуктов крекинга алканов линейного строения состава $C_{11}$-$C_{22}$ (рис. 5) образцы слоистого двойного оксида Ni-Al демонстрируют наибольшую селективность в отношении образования ароматических углеводородов (УВ), алкенов и изо-алканов (i-алканы) аналогично промышленному катализатору.

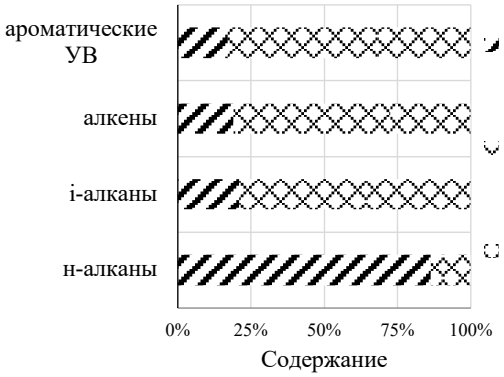



**Рис. 5 – Состав продуктов крекинга алканов линейного строения (1) в присутствии слоистого двойного оксида Ni-Al (2) и промышленного катализатора крекинга (3)**

**Fig. 5 – Composition of cracking products of linear structure alkanes (1) in the presence of layered Ni-Al double oxide (2) and industrial cracking catalyst (3)**

Степень превращения исходной смеси алканов в процессе крекинга в контрольном эксперименте (1) составило 43,7 %, в присутствии промышленного катализатора (3) – 82,4 %, в присутствии слоистого двойного оксида Ni-Al (2) – 97,5 %.

По данным рентгенфлюоресцентного анализа содержание никеля в слоистых двойных оксидах составило 86 %, алюминия – 14 % (рис. 6). После катализа данное соотношение осталось прежним, что свидетельствует об отсутствии процессов превращения фаз и устойчивости смешанных оксидов никеля и алюминия со слоистой структурой в условиях каталитического крекинга.

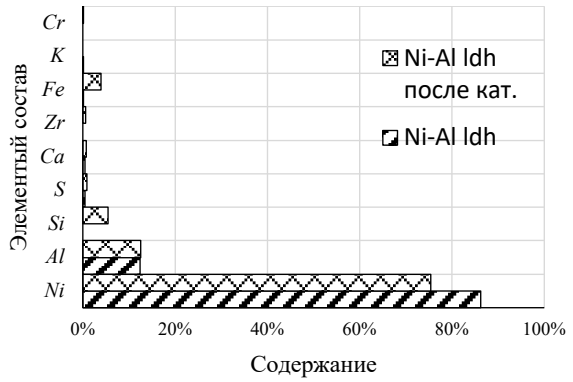



**Рис. 6 – Элементный состав смешанных двойных оксидов никеля и алюминия (1) до и (2) после каталитического крекинга**

**Fig. 6 – Elemental composition of mixed double oxides of nickel and aluminium (1) before and (2) after catalytic cracking**

Присутствие в составе смешанных двойных оксидов никеля и алюминия незначительного количеств хрома, кремния и железа после катализа связано с тем, что реактор изготовлен из легированной стали, а удерживающие слои катализатора выполнены из кремния. Присутствие таких элементов, как сера, цирконий, кальций, калий, связано с примесью исходных прекурсоров, применяемых для приготовления двойных гидроксидов никеля и алюминия и последующего получения на их основе смешанных оксидов со слоистой структурой.

## Заключение

Изучена слоистая структура и каталитическая активность синтезированных смешанных двойных оксидов никеля и алюминия в процессе крекинга парафиновых углеводородов. Полученные смешанные двойные гидроксиды из водных растворов нитратов катионов $Ni^{2+}/Al^{3+}$ в соотношении равном 0,3 имеют структуру схожую с гидротальцитом. Термообработка двойных гидроксидов при температурах выше 500 °С ведёт к удалению воды и дегидроксилированию межслоевого пространства с образованием смешанных двойных оксидов никеля и алюминия со слойстой структурой в форме бунзенитоподобных октаэдрических структур. Последующее прокаливание оксидов в токе азота увеличивает значение удельной площади поверхности агрегатов до 169 м²/г. Использование при крекинге алканов слоистых двойных оксидов Ni-Al увеличивает их конверсию на 15,1 % по сравнению с промышленном катализатором, с увеличением в конечных продуктах доли ароматических углеводородов (УВ), алкенов и изо-алканов.

В настоящее время в России положение с производством катализаторов, соответствующих мировому уровню, близко к критическому. Ведущие лицензиары каталитических технологий переработки углеводородов совершенствуют технологии получения высокоактивных катализаторов за счет синтеза новых носителей, оптимизации химического состава. Разработка научных основ синтеза новых каталитических систем позволит создавать технологии получения высокотехнологичных продуктов с высоким дисконтом рыночной стоимости от себестоимости и использования катализаторов для получения топлив, соответствующих современным высоким стандартам качества.

## Литература

1. Р. Р. Закиева и др., Химия и технология топлив и масел 57, 5, 740-745 (2021).
2. С. М. Петров, А. И. Лахова, Химия и технология топлив и масел 6, 15-20 (2024).
3. Е. Г. Зайцева, Р. И. Гилязев, Н. В. Котова, С. М. Петров, Н. Ю. Башкирцева, Научный журнал Российского газового общества, 2, 106-113 (2024).
4. E. G. Zaitseva, A. G. Safiulina, S. M. Petrov, Egyptian Journal of Petroleum 33, 2, 315-327 (2024).
5. E. G. Zaitseva et al., Chemistry and Technology of Fuels and Oils 60, 3, 551-558 (2024).
6. E. G. Zaitseva, S. M. Petrov, N. Y. Bashkirtseva, Chemistry and Technology of Fuels and Oil 1-9 (2024).
7. S. M. Petrov et al., Petroleum 10, 2, 216-223 (2024).
8. И. Д. Аглиуллина, М. Ю. Антонова, Е. Г. Зайцева, С. М. Петров, Г. П. Каюкова, Н. Ю. Башкирцева, Вестник технологического университета 27, 6, 23-29 (2024).
9. Е. Г. Моисеева, Р. Р. Максумова, С. М. Петров, А. Г. Сафиулина, Химия и технология топлив и масел. 1, 25-28 (2023).
10. E. G. Moiseeva et al., Chemistry and Technology of Fuels and Oils 59, 1, 28-32 (2023).
11. R. R. Zakieva, S. M. Petrov, Chemistry and Technology of Fuels and Oils 59, 1, 69-74 (2023).
12. S. M. Petrov, Chemistry and Technology of Fuels and Oils 59, 1, 65-68 (2023).
13. И. Д. Аглиуллина, Е. Г. Зайцева, С. М. Петров, Вестник технологического университета 26., 8, 52-57 (2023).
14. A. I. Lakhova, S. M. Petrov, Chemistry and Technology of Fuels and Oils 57, 6, 885-890 (2022).
15. S. M. Petrov, Chemistry and Technology of Fuels and Oils 57, 6, 895-900 (2022).
16. A. I. Lakhova, S. M. Petrov, N. Y. Bashkirtseva, Chemistry and Technology of Fuels and Oils 58, 1, 1-5 (2022).
17. E. G. Moiseeva et al., Chemistry and Technology of Fuels and Oils 58, 2, 283-288 (2022).
18. A. I. Lakhova, S. M. Petrov, Chemistry and Technology of Fuels and Oils 58, 2, 297-301 (2022).
19. A. I. Lakhova, S. M. Petrov, N. Y. Bashkirtseva, Chemistry and Technology of Fuels and Oils 58, 1, 1-5 (2022).
20. А. И. Лахова, С. М. Петров, Химия и технология топлив и масел 2, 27-30 (2022).
21. A. V. Vakhin et al., Processes 9, 1, 158 (2021).
22. S. M. Petrov et al., Processes 9, 2, 256 (2021).
23. A. I. Lakhova et al., Processes 9, 3, 553 (2021).
24. S. M. Petrov et al., Processes 9, 11, 1893 (2021).
25. А. И. Лахова и др., Химия и технология топлив и масел 2, 3-6 (2019).
26. E. G. Moiseeva et al., Chemistry and Technology of Fuels and Oils 57, 746-752 (2021).

## References

1. R. R. Zakieva et al., Chemistry and technology of fuels and oils 57, 5, 740-745 (2021).
2. S. M. Petrov, A. I. Lakhova, Chemistry and technology of fuels and oils 6, 15-20 (2024).
3. E. G. Zaitseva, R. I. Gilyazev, N. V. Kotova, S. M. Petrov, N. Yu. Bashkirtseva, Scientific Journal of the Russian Gas Society, 2, 106-113 (2024).

4. E. G. Zaitseva, A. G. Safiulina, S. M. Petrov, Egyptian Journal of Petroleum 33, 2, 315-327 (2024).
5. E. G. Zaitseva et al., Chemistry and Technology of Fuels and Oils 60, 3, 551-558 (2024).
6. E. G. Zaitseva, S. M. Petrov, N. Y. Bashkirtseva, Chemistry and Technology of Fuels and Oil 1-9 (2024).
7. S. M. Petrov et al., Petroleum 10, 2, 216-223 (2024).
8. I. D. Agliullina, M. Yu. Antonova, E. G. Zaitseva, S. M. Petrov, G. P. Kayukova, N. Yu. Bashkirtseva, Herald of Technological University 27, 6, 23-29 (2024).
9. E. G. Moiseeva, R. R. Maksumova, S. M. Petrov, A. G. Safiulina, Chemistry and technology of fuels and oils. 1, 25-28 (2023).
10. E. G. Moiseeva et al., Chemistry and Technology of Fuels and Oils 59, 1, 28-32 (2023).
11. R. R. Zakieva, S. M. Petrov, Chemistry and Technology of Fuels and Oils 59, 1, 69-74 (2023).
12. S. M. Petrov, Chemistry and Technology of Fuels and Oils 59, 1, 65-68 (2023).
13. I. D. Agliullina, E. G. Zaitseva, S. M. Petrov, Herald of Technological University 26., 8, 52-57 (2023).
14. A. I. Lakhova, S. M. Petrov, Chemistry and Technology of Fuels and Oils 57, 6, 885-890 (2022).
15. S. M. Petrov, Chemistry and Technology of Fuels and Oils 57, 6, 895-900 (2022).
16. A. I. Lakhova, S. M. Petrov, N. Y. Bashkirtseva, Chemistry and Technology of Fuels and Oils 58, 1, 1-5 (2022).
17. E. G. Moiseeva et al., Chemistry and Technology of Fuels and Oils 58, 2, 283-288 (2022).
18. A. I. Lakhova, S. M. Petrov, Chemistry and Technology of Fuels and Oils 58, 2, 297-301 (2022).
19. A. I. Lakhova, S. M. Petrov, N. Y. Bashkirtseva, Chemistry and Technology of Fuels and Oils 58, 1, 1-5 (2022).
20. A. I. Lakhova, S. M. Petrov, Chemistry and technology of fuels and oils 2, 27-30 (2022).
21. A. V. Vakhin et al., Processes 9, 1, 158 (2021).
22. S. M. Petrov et al., Processes 9, 2, 256 (2021).
23. A. I. Lakhova et al., Processes 9, 3, 553 (2021).
24. S. M. Petrov et al., Processes 9, 11, 1893 (2021).
25. A. I. Lakhova et al., Chemistry and technology of fuels and oils 2, 3-6 (2019).
26. E. G. Moiseeva et al., Chemistry and Technology of Fuels and Oils 57, 746-752 (2021).

© **М. Ю. Антонова** – студент кафедры Химической технологии переработки нефти и газа (ХТПНГ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, 22b.antonovamu@fnnh.ru; **А. Р. Давлетшин** – д.т.н., доцент, профессор базовой кафедры Технология нефти и газа, Уфимский Государственный Нефтяной Технический Университет, Уфа, Россия, davletshinar@list.ru, **Р. Г. Теляшев** – к.т.н., генеральный директор ООО «Энерджи энд Инжиниринг», Москва, Россия, telrau@mail.ru, **Н. В. Лыжина** – к.э.н., доцент кафедры ХТПНГ, КНИТУ.

© **M. Yu. Antonova** – Student Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing (CTOGP), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, 22b.antonovamu@fnnh.ru; **A. R. Davletshin** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Associate Professor, Professor of the Basic Department of Oil and Gas Technology, Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russia, davletshinar@list.ru, **R. G. Telyashev** – PhD (Technical Sci.), General Director of Energy and Engineering LLC, Moscow, Russia, telrau@mail.ru, **N. V. Lyzhina** – PhD (Economical Sci.), Associate Professor of the CTOGP department, KNRTU.

УДК 622.245.51 DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_76

**И. В. Паскевич, А. В. Шарифуллин, И. И. Сафарова**

# СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ И СОСТАВЕ НЕФТЯНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

*Ключевые слова: АСПО, состав нефтяных отложений, старение АСПО.*

*Во многих работах уделяется внимание проблеме удаления асфальтеносмолопарафиновых отложений (АСПО), однако универсальной методики ингибирования и растворения АСПО не существует. Это обусловлено различными условиями добычи нефти, отличиями в составе нефтепродуктов и рядом других факторов. Изучение состава и структуры нефтяных отложений имеет важное значение для разработки технологий и методов их удаления и ингибирования. В мировой экономике наблюдается постепенное исчерпание традиционных легкодобываемых природных ресурсов. Снижение добычи легкой нефти и нефти средней плотности – особенность современного нефтедобывающего сектора. В связи с этим тяжёлая нефть занимает всё большие позиции в структуре добычи углеводородного сырья. Россия обладает существенным запасом тяжёлой и высоковязкой нефти. Однако разработка и переработка тяжёлой нефти требует больших вложений средств. В условиях растущего спроса на углеводородные энергоносители в Российской Федерации необходимо применять более эффективные способы добычи нефти. Устранение проблем, связанных с АСПО, облегчит эксплуатацию и разработку месторождений, увеличит скорость добычи и рентабельность сверхвязкой тяжёлой нефти. Для достижения этой цели следует вести работу в области исследований, нацеленных на улучшение эффективности растворителей, удаляющих отложения. Знание компонентного состава и свойств нефтяных отложений способствует подбору наиболее эффективных растворителей, поэтому важно иметь представление о характеристиках отдельных компонентов АСПО. Для создания новых подходов и оптимизации существующих методов удаления отложений требуются существенные исследования в данной области. Это приведёт к повышению общей производительности и эффективности работы в нефтегазовой сфере.*

**I. V. Paskevich, A. V. Sharifullin, I. I. Safarova**

# MODERN VIEWS ON THE STRUCTURE AND COMPOSITION OF OIL DEPOSITS

*Key words: ARPD, composition of oil deposits, aging of the ARPD.*

*Many works pay attention to the problem of asphaltene-resin-paraffin deposits (ARPD) removal, but there is no universal methodology of ARPD inhibition and dissolution. This is due to different conditions of oil production, differences in the composition of oil products and a number of other factors. Studying the composition and structure of oil deposits is important for the development of technologies and methods of their removal and inhibition. The world economy is witnessing a gradual depletion of traditional easily extractable natural resources. Decreasing production of light and medium density oil is a feature of the modern oil production sector. In this regard, heavy oil takes more and more positions in the structure of hydrocarbon production. Russia has significant reserves of heavy and high-viscosity oil. However, the development and refining of heavy oil requires large investments. With the growing demand for hydrocarbon energy carriers in the Russian Federation, it is necessary to apply more efficient methods of oil production. Elimination of the problems associated with ARPD will facilitate field operation and development, increase the production rate and profitability of extra-viscous heavy oil. In order to achieve this goal, research efforts should be made to improve the effectiveness of deposit removal solvents. Knowledge of the component composition and properties of oil sediments facilitates the selection of the most effective solvents, so it is important to have an understanding of the characteristics of the individual components of ARPD. Substantial research in this area is required to develop new approaches and optimise existing methods of deposit removal. This will lead to improved overall productivity and efficiency in the oil and gas industry.*

Строение отложений и их компонентный состав зависит от состава и свойств нефти данного месторождения, от скважины и глубины отбора пробы, также оказывают влияние геофизические и термодинамические факторы [1].

В малых количествах АСПО могут содержать некоторые металлы в виде оксидов и сульфидов (железо, ванадий и др.). Переходные металлы способны образовывать соединения комплексного типа с молекулами, обладающими поверхностной активностью. Таким образом, межмолекулярные связи внутри отложений упрочняются. Содержание алканов в АСПО достигает 69% по массе, на смолисто-асфальтеновые вещества может приходиться до 40 массовых процентов. В составе нефтяных отложений присутствуют также механические примеси нерастворимых измельчённых пород, алюмосиликатов, кремнезёма и воды. Цвет отложений чаще всего тёмно-бурый или серо-чёрный, но может варьироваться в зависимости от цвета исходной нефти. На ощупь АСПО напоминают пластилин, твёрдость и вязкость отложений зависит от возраста отложений и их состава [2].

Состав отложений на внутренних поверхностях нефтедобывающего оборудования коррелирует с составом нефти. На одном и том же месторождении содержание смолисто-асфальтеновых веществ различается в зависимости от скважины, глубины залегания продуктивного пласта, температуры нефти [3].

Усреднённый групповой состав и физические характеристики различных горизонтов Татарстана приведены в таблице 1 и 2 соответственно [4].

Для Ромашкинского месторождения характерно ухудшение термобарических условий (температура пласта снижена до температуры насыщения нефти парафинами). Выяснено, что для скважины, использующейся более 10 лет, температура пласта снижается на 10-15℃ от температуры, измеренной в начале эксплуатации [5, 6].

**Таблица 1 – Усреднённый состав высокомолекулярных компонентов нефти различных стратиграфических подразделений Татарстана при условиях пласта**

**Table 1 – Average composition of high molecular weight components of oil of different stratigraphic subdivisions of Tatarstan under reservoir conditions**

| Нефтегазоносный горизонт (ярус) | Массовое содержание, % | | | | Температура насыщения нефти парафином, ℃ |
|---|---|---|---|---|---|
| | Серы | Смол силикагелевых | Асфальтенов | Парафинов | |
| Пашийский | 1.6 | 17.6 | 4.1 | 4.9 | 20-28 |
| Кыновский | 1.8 | 17.1 | 5.0 | 5.3 | 29-31 |
| Турнейский | 3.2 | 23.2 | 3.4 | 3.0 | 11-14 |
| Бобриковский | 3.4 | 22.5 | 5.9 | 3.6 | 12-16 |

**Таблица 2 – Физические характеристики различных горизонтов Татарстана**

**Table 2 – Physical characteristics of different horizons of Tatarstan**

| Нефтегазоносный горизонт (ярус) | Плотность, г/см$^3$ | Вязкость, Па ×с | Газосодержание, м$^3$/т | Давление насыщения нефти газом, МПа |
|---|---|---|---|---|
| Пашийский | 0.80 | 4.5 | 63.4 | 9.0 |
| Кыновский | 0.81 | 4.3 | 59.9 | 8.7 |
| Данково-Лебед. | 0.90 | 15.3 | 12.4 | 3.1 |
| Заволжский | 0.89 | 29.1 | 14.6 | 3.3 |
| Бобриковский | 0.88 | 29.5 | 13.4 | 4.1 |
| Верейский | 0.88 | 41.6 | 4.1 | 0.8 |

Снижение температуры пласта и температуры насыщения нефти парафином расширяет область образования отложений.

Несмотря на то, что источником АСПО является нефть, состав отложений отличается от состава нефти. Группа учёных Татарстана [7] провела масштабную работу по изучению состава и строения АСПО с использованием современных физико-химических методов анализа. Было показано, что в пределах Ромашкинского месторождения состав нефтяных отложений отличается. При равном содержании парафинов в составе АСПО отличаются их распределения [8].

Основа АСПО состоит из высокомолекулярных углеводородов парафинового ряда [9].

Также отложения содержат асфальтены, сырую нефть, смолы, воду, песок, глину, соли и др. [10].

Состав и скорость накопления АСПО зависят от термодинамических условий и состава добываемой нефти. Главная причина образования на стенках оборудования парафиновых отложений – достижение температуры более низкой, чем температура насыщения нефти парафинами [11].

## Природа АСПО

Смолисто-асфальтеновые вещества (далее САВ) являются одной из больших групп высокомолекулярных соединений нефти. Для САВ характерна склонность к образованию ассоциатов, полярность, высокое значение относительной атомной массы, присутствие гетероциклических соединений, парамагнетизм, полидисперсность. САВ хорошо растворимы во многих органических растворителях, включая алканы [12].

Асфальтены отличаются от смол большим разнообразием гетероатомов.

Многочисленные ученые [13, 14, 15]

предложили в своих работах использование веществ для растворения асфальтенов [16].

Их порядок для улучшения этой способности следующий: н-декан → н-гептан → н-додекан → н-гексадекан → сквалан [17].

## Природа асфальтенов

Как было сказано ранее, асфальтены - фракция нефти, состоящая из разнообразных высокомолекулярных соединений с большим количеством атомов (рис. 1).

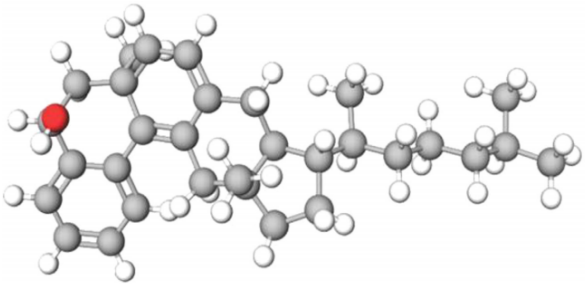


**Рис. 1 – Общая молекулярная структура асфальтена**

**Fig. 1 – General molecular structure of asphaltene**

Наиболее высокомолекулярная и полярная среди нефтяных фракций асфальтеновая фракция. В процессах переработки сырой нефти асфальтены присутствует в остатке как не поддающаяся дистилляции часть сырой нефти после сбора более легких фракций [18, 19].

Асфальтены образуют темно-коричнево -черные твердые отложения, которые не имеют фиксированную температуру плавления, при нагревании они обычно вспениваются и увеличиваются в размерах с остатками углеродистой накипи [20, 21].

Состав асфальтенов варьируется от скважины к скважине, поэтому они не обладают точной молекулярной массой. Благодаря своей ароматической природе асфальтены легкорастворимы в ароматических растворителях (толуоле, бензоле, ксилоле, четыреххлористом углероде, сероуглероде и пиридине), имеющих поверхностное натяжение выше 25 дин/см−1, в то время как они нерастворимы в сжиженных газах, например метане, этане и пропане, и н-алкановых растворителях такие, как н-гексан и н-гептан.

При снижении плотности сырой нефти содержание асфальтена в составе сырой нефти, следовательно, уменьшится [22].

Молекулы асфальтенов - ароматические соединения, у которых 3 и более ароматических колец [23].

Согласно статье [24] существуют две различные модели структуры молекулы асфальтена, а именно: модели «океана», или «острова и архипелага», или «розария». Модель «океана», или «острова» показывает, что мономер асфальтена имеет молекулярную массу 500-1000 Да. Принимается, что каждый мономер состоит из 6-8 ароматических колец, связанных насыщенными связями гетерогенного атома (рис. 2).

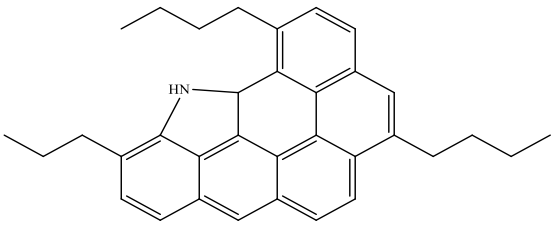



**Рис. 2 – Модель «океана» или «острова» для мономера асфальтена**

**Fig. 2 – An ‘ocean’ or ‘island’ model for asphaltene monomer**

Вторая модель, типа «архипелага или розария», предлагаемая для структуры асфальтена в литературе. Она гласит о том, что что мономер асфальтена состоит из массы поликонденсированных кластеров, содержащих 5-7 ароматических колец. Эти группы объединены неполярными связями, а иногда и полярными связями (рис. 3).

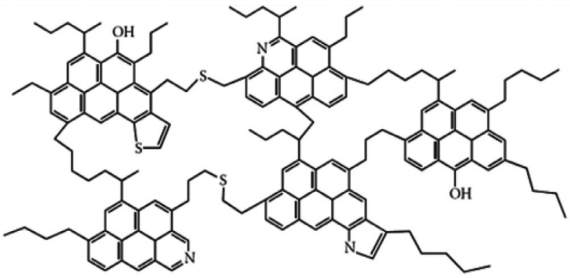



**Рис. 3 – Модель архипелага, или розария для мономера асфальтена**

**Fig. 3 – Model of an archipelago, or rosary for monomer asphaltene**

## Смолы

Плотность смол бывает находится в диапазоне от 0,97 до 1,09 г/см$^3$ [25].

Основным компонентом АСПО являются парафины, которые представляют собой алкановые углеводороды с общей формулой $C_nH_{2n+2}$. Как правило, количество углеродов в алканах нефтяных отложений от 16 до 64 [26].

В составе нефтяных отложений парафины в зависимости от условий транспортировки, пластовых условий парафины могут быть в кристаллическом или во взвешенном агрегатном состоянии [27].

В растворённом виде парафины находятся при высокой температуре и давлении пласта. При стандартных условиях парафины начинают плавиться при температуре от 45°С. У алканов низкая полярность, поэтому парафины растворимы в аренах, бензиновой фракции, спиртах и кетонах, минеральных маслах и нефтепродуктах [28].

Скорость образования и накопления отложений зависит от множества факторов, которые детально описаны в работах авторов [29, 30, 31].

## Старение АСПО

Со временем начинает происходить процесс, который называется старение. При старении в АСПО меняется состав, а сами отложения становятся твердыми [32].

Начинает увеличиваться концентрация молекул парафина, а вследствие и их плотность в АСПО [33, 34, 35, 36].

При старении находящаяся в порах геля нефть избавляется от тяжелых углеводородов, а их минимальное число углеродов можно охарактеризовать таким понятием, как критическое углеродное число [37].

При этом процессе происходит молекулярная диффузия парафинов в гелеобразную структуру, так как в ней уменьшается концентрация углеводородов, у которых углеродное число выше критического углеродного числа. Также происходит обратная диффузия депарафинизированной нефти. Данный процесс представлен на рис. 4.

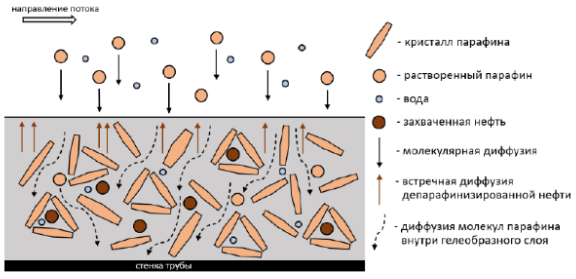



**Рис. 4 – Процесс старения нефтяных отложений**

**Fig. 4 – Aging process of oil deposits**

В работе [38] в результате исследований кристаллов методом построения кривых ДСК и кросс-поляризованной микроскопии выяснено, что в отложениях происходит перекристаллизация. Таким образом, эффект Оствальда является одним из объяснений причины упрочнения и уплотнения АСПО.

Вследствие этого растворение и удаление нефтяных отложений из законсервированных скважин из-за их более высокой прочности является сложной задачей, решение которой предстоит найти.

Так как образование АСПО в реальных случаях является результатом совместного действия множества разнообразных физических процессов, в настоящее время принято считать, что он происходит по смешанному механизму образования.

## Заключение

Представления о строении нефтяных отложений помогают оптимизировать добычу нефти, предотвращают забивание скважин, порчу трубопроводов и оборудования. Изучение состава и структуры АСПО способствует созданию более эффективных и экологически безопасных способов нефтедобычи и нефтепереработки [39, 40].

АСПО актуальная проблема современной нефтепромысловой отрасли, борьбу с которой можно глобально разделить на два направления:

- Непосредственное удаление уже образовавшихся отложения с помощью тепловых, механических и физических методов, а также при использовании растворителей [41, 42];

- Предупреждение образования парафиновых отложений на поверхности нефтяных трубопроводов с помощью использования специальных лакокрасочных покрытий внутренней части труб, а также с помощью добавления ингибиторов в нефтяной флюид [43, 44].

Для борьбы с образованием АСПО важно их природу, а также механизм образования. В основе образования АСПО лежит кристаллизация имеющихся в нефти растворенных парафинов. Механизм кристаллизации парафинов с дальнейшим образованием АСПО может быть объяснен тремя теориями Тронова:

1. Осадочно-объемная теория;
2. Кристаллизационно – поверхностная теория;
3. Смешанная теория.

Важным сравнительным количественным показателем образования АСПО является ТНКП, которую можно изучать различными методами. К наиболее классическим методам относятся метод «холодного стержня» и микроскопия в поляризованном свете.

## Литература


1. Л.К. Маркес, А.Л. Макадо, Р.Л. Гарсиа, А.Р. Солдан, Э.А. Кампанолу, Нефтегазовые технологии, **1**, 27-31 (1998).
2. S.M. Akhmetov, Z.B. Shayakhmetova, G.E. Suyungariyev, Journal of Applied Engineering Science, **19**, 4, 1099-1107 (2021).
3. И.Н. Дияров, И.Ю. Батуева, А.Н. Садыков, Н.Л. Солодова, *Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям: Учебное пособие для вузов*, Химия, Ленинград, 1990. 240 с.
4. Р.Х. Муслимов, *Современные методы управления разработкой нефтяных месторождений с применением заводнения*, Изд-во КГУ, Казань, 2003. 596 с.
5. Р.Х. Муслимов, *Влияние особенностей геологического строения на эффективность разработки Ромашкинского месторождения*, Издательство Казанского университета, Казань, 1979. 211 с.
6. Ф.Ф. Хамидуллин, Р.Н. Дияшев, И.И. Амерханов, Нефтяное хозяйство, **7**, 31-33 (2000).
7. А.В. Шарифуллин, Л.Р. Байбекова, Р.Ф. Хамидуллин, Технологии нефти и газа, 4, 34-41 (2006).
8. А.В. Шарифуллин, Л.Р. Байбекова, А.Т. Сулейманов, Р.Ф. Хамидуллин, В.Н. Шарифуллин, Технологии нефти и газа, **47**, 6, 19-24 (2006).
9. M. Freund, *Paraffin Products: Properties, Technologies, Applications*, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1982, 335 p.
10. А.В. Шарифуллин, Л.Р. Байбекова, Л.И. Фаррахова, Р.Ф. Хамидуллин, Вестник Казанского технологического университета, **1**, 190-197 (2006).
11. С.Ф. Люшин, Р.Р. Иксанова, *О влиянии состава твердых углеводородов при формировании парафиновых отложений,* Недра, Москва, 1970. 114 с.
12. А.В. Шарифуллин, В.Н. Шарифуллин, Нефтепромысловое дело, 9, 39-45 (2010).
13. O.C. Mullins, E.Y. Sheu, A. Hammami, A.G. Marshall, Asphaltenes, Heavy Oils and Petroelomics, Springer, New York, 2007, 677 p.
14. O.C. Mullins, Annual Review of Analyt. Chem., 4, 393–418 (2011).
15. J.J. Adams, Energy Fuels, **28**, 2831–2856 (2014).
16. В.И. Марьин, В.А. Акчурин, *Химические методы удаления и предотвращения образования АСПО при добыче нефти,* ВНИИОЭНГ, Москва, 2001. 156 с.
17. M. Rezakazemi, S. Mirzaei, M. Asghari, J. Ivakpour, Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP Energies Nouvelles, **72**, 34, 1–9 (2017).
18. С.Р. Сергиенко, Высокомолекулярные соединения нефти, Химия, Москва, 1964. 540 с.
19. С.Р. Сергиенко, Состав и свойства высокомолекулярной части нефти, Химия, Москва, 1958. 380 с.
20. J.G. Speight, Oil Gas Sci. Technol. Rev., 59, 5, 467–477 (2004).
21. R-T. Li, X.-W. Liao, J.-D. Zou, C.-W. Gao, D.-F. Zhao, Y.-D. Zhang, Geofluids, 1-14 (2021).
22. M.Z. Hasanvand, M. Montazeri, M.A. Salehzadeh, J. Oil Gas Petrochem. Sci., **1**, 3, 83–89 (2018).
23. G.V. Mamin, M.R. Gafurov, R.V. Yusupov, I.N. Gracheva, Y.M. Ganeeva, T.N. Yusupova, Energy Fuels, **30**, 9, 6942–6946 (2016).
24. H. Nakhli, A. Alizadeh, M.S. Moqadam, S. Afshari, R. Kharrat, M.H. Ghazanfari, J. Pet. Sci. Eng., **78**, 2, 384–395 (2011).
25. Л.В. Иванова, Е.А. Буров, В.Н. Кошелев, Электронный научный журнал “Нефтегазовое дело”, **1**, 268 – 284 (2011).
26. A. Hammami, M.A. Raines, SPE Journal, **4**, 01, 9–18 (1999).
27. G.H. Couto, H. Chen, E. Delle-case, C. Sarica, M. Volk, SPE Production & Operations, **23**, 01, 49–55 (2008).
28. N. Buktukov, M. Mergenov, Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu, **6**, 23–28 (2021).
29. G.Zh. Moldabayeva, R.T. Suleimenova, K.B. Bimagambetov, A. Logvinenko, S.R. Tuzelbayeva, News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of Geology and Technical Sciences, **448**, 4, 50–58 (2021).
30. Yu.L. Shishkin, Thermochimica Acta, 453, 113–119 (2007).
31. G.Zh. Moldabayeva, A.Kh. Agzamov, D.K. Elefteriadi, S.Zh. Abisheva, B.A. Baldanov, Complex use of mineral raw materials, **317**, 2, 14-22 (2021).
32. P. Singh, AIChE Journal, **46**, 5, 1059–1074, (2000).
33. S.T. Thota, C.C. Onyeanuna, International Journal of Engineering Research and Reviews, **4**, 4, 39–47, (2016).
34. O.A. Adeyanju, L.O. Oyekunle, ASPES, **5**, 2, 1–17, (2013).
35. J. Bai, X. Jin, J.T. Wu, Petroleum Science, **16**, 619–631, (2019).
36. E.D. Burger, T.K. Perkins, J.H. Striegler, Journal of Petroleum Technology, **33**, 6, 1075–1086, (1981).
37. Q. Quan, J Pet Sci Eng., **130**, 1–5, (2015).
38. Coutinho J.A.P. Pet Sci Technol., **21**, 3–4, 381–391, (2003).
39. Б.М. Рыбак, *Анализ нефти и нефтепродуктов*, ГНТИНГТЛ, Москва, 1962. 880 с.
40. Н.Н. Абрютина, В.В. Абушаева, О.А. Арефьев, *Современные методы исследования нефтей: справ.-метод. пособ*. под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой, Недра, Ленинград, 1984. 431 с.
41. С.Н. Головко, Ю.В. Шамрай, В.И. Гусев, С.Ф. Люшин, В.А. Рагулин, В.Ф. Новиков, *Эффективность применения растворителей в добыче нефти*, Сер: Нефтепромысловое дело, ВНИИОЭНГ, Москва, 17, 89, 1984. 66 с.

42. В.Г. Козин, А.В. Шарифуллин, Н.М. Нагимов, Нефтепромысловое дело. **9**, 25-29, (2001).
43. А.В. Шарифуллин. Дисс. докт. техн. наук. Каз. гос. технол. ун-т, Казань, 2009. 493 с.
44. А.В. Шарифуллин, Р.Ф. Хамидуллин, Л.Р. Байбекова, А.Т. Сулейманов, В.Н. Шарифуллин, Химическая технология топлив и масел, **1**, 14-16, (2006).

## References

1. L.C. Marquez, A.L. Macado, R.L. Garcia, A.R. Soldan, E.A. Campanolu, Oil and Gas Technology, **1**, 27-31 (1998).
2. S.M. Akhmetov, Z.B. Shayakhmetova, G.E. Suyungariyev, Journal of Applied Engineering Science, **19**, 4, 1099-1107 (2021).
3. I.N. Diyarov, I.Yu. Batueva, A.N. Sadykov, N.L. Solodova, *Chemistry of Oil. Manual for laboratory classes: Textbook for universities*, Chemistry, Leningrad, 1990. 240 c.
4. R.KH. Muslimov, *Modern methods of management of development of oil fields with application of water flooding*, Izd-vo KSU, Kazan, 2003. 596 p.
5. R.KH. Muslimov, *Influence of features of geological structure on efficiency of development of Romashkinskoye oilfield*, Kazan University Publishing House, Kazan, 1979. 211 p.
6. F.F. Khamidullin, R.N. Diyashev, I.I. Amerkhanov, Oil Economy, **7**, 31-33 (2000).
7. A. V. Sharifullin, L. R. Baibekova, R. F. Khamidullin, Oil and Gas Technology, 4, 34-41 (2006).
8. A.V. Sharifullin, L.R. Baibekova, A.T. Suleimanov, R.F. Khamidullin, V.N. Sharifullin, Oil and Gas Technology, **47**, 6, 19-24 (2006).
9. M. Freund, *Paraffin Products: Properties, Technologies, Applications*, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1982, 335 p.
10. A.V. Sharifullin, L.R. Baibekova, L.I. Farrakhova, R.F. Khamidullin, *Herald of Kazan Technological University*, **1**, 190-197 (2006).
11. S.F. Lyushin, P.P. Iksanova, *On the influence of the composition of solid hydrocarbons in the formation of paraffin deposits,* Nedra, Moscow, 1970. 114 p.
12. A.V. Sharifullin, V.N. Sharifullin, Neftepromyshlivoe Delo, 9, 39-45 (2010).
13. O.C. Mullins, E.Y. Sheu, A. Hammami, A.G. Marshall, Asphaltenes, Heavy Oils and Petroelomics, Springer, New York, 2007, 677 p.
14. O.C. Mullins, Annual Review of Analyt. Chem., 4, 393-418 (2011).
15. J.J. Adams, Energy Fuels, **28**, 2831-2856 (2014).
16. V.I. Marin, V.A. Akchurin, *Chemical Methods of Removal and Prevention of ARPD Formation during Oil Production,* VNIIOENG, Moscow, 2001. 156 p.
17. M. Rezakazemi, S. Mirzaei, M. Asghari, J. Ivakpour, Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP Energies Nouvelles, **72**, 34, 1-9 (2017).
18. S.R. Sergienko, High-molecular compounds of oil, Khimiya, Moscow, 1964. 540 p.
19. S.R. Sergienko, Composition and properties of the high molecular weight part of oil, Khimiya, Moscow, Moscow, 1958. 380 p.
20. J.G. Speight, Oil Gas Sci. Technol. Rev., 59, 5, 467-477 (2004).
21. R-T. Li, X.-W. Liao, J.-D. Zou, C.-W. Gao, D.-F. Zhao, Y.-D. Zhang, Geofluids, 1-14 (2021).
22. M.Z. Hasanvand, M. Montazeri, M.A. Salehzadeh, J. Oil Gas Petrochem. Sci., **1**, 3, 83-89 (2018).
23. G.V. Mamin, M.R. Gafurov, R.V. Yusupov, I.N. Gracheva, Y.M. Ganeeva, T.N. Yusupova, Energy Fuels, **30**, 9, 6942-6946 (2016).
24. H. Nakhli, A. Alizadeh, M.S. Moqadam, S. Afshari, R. Kharrat, M.H. Ghazanfari, J. Pet. Sci. Eng. **78**, 2, 384-395 (2011).
25. L.V. Ivanova, E.A. Burov, V.N. Koshelev, Electronic scientific journal 'Neftegazovoye delo', **1**, 268 - 284 (2011).
26. A. Hammami, M.A. Raines, SPE Journal, **4**, 01, 9-18 (1999).
27. G.H. Couto, H. Chen, E. Delle-case, C. Sarica, M. Volk, SPE Production & Operations, **23**, 01, 49-55 (2008).
28. N. Buktukov, M. Mergenov, Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu, **6**, 23-28 (2021).
29. G.Zh. Moldabayeva, R.T. Suleimenova, K.B. Bimagambetov, A. Logvinenko, S.R. Tuzelbayeva, News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of Geology and Technical Sciences, **448**, 4, 50-58 (2021).
30. Yu.L. Shishkin, Thermochimica Acta, 453, 113-119 (2007).
31. G.Zh. Moldabayeva, A.Kh. Agzamov, D.K. Elefteriadi, S.Zh. Abisheva, B.A. Baldanov, Complex use of mineral raw materials, **317**, 2, 14-22 (2021).
32. P. Singh, AIChE Journal, **46**, 5, 1059-1074, (2000).
33. S.T. Thota, C.C. Onyeanuna, International Journal of Engineering Research and Reviews, **4**, 4, 39-47, (2016).
34. O.A. Adeyanju, L.O. Oyekunle, ASPES, **5**, 2, 1-17, (2013).
35. J. Bai, X. Jin, J.T. Wu, Petroleum Science, **16**, 619-631, (2019).
36. E.D. Burger, T.K. Perkins, J.H. Striegler, Journal of Petroleum Technology, **33**, 6, 1075-1086, (1981).
37. Q. Quan, J Pet Sci Eng., **130**, 1-5, (2015).
38. Coutinho, J.A.P. Pet Sci Technol., **21**, 3-4, 381-391, (2003).
39. B.M. Rybak, *Analysis of oil and petroleum products*, GNTINGTL, Moscow, 1962. 880 p.
40. N.N. Abryutina, V.V. Abushaeva, O.A. Arefiev, *Modern methods of oil research: reference-methodical manual*, ed. by A.I. Bogomolov, M.B. Temyanko, L.I. Khotintseva, Nedra, Leningrad, 1984. 431 p.
41. S.N. Golovko, Y.V. Shamrai, V.I. Gusev, S.F. Lyushin, V.A. Ragulin, V.F. Novikov, *Efficiency of solvent application in oil production*, Ser: Oilfield Business, VNIIOENG, Moscow, 17, 89, 1984. 66 p.
42. V.G. Kozin, A.V. Sharifullin, N.M. Nagimov, Neftepromyslovoje delo. **9**, 25-29, (2001).
43. A.V. Sharifullin. Dissertation. doctor of technical sciences. Kazan State Technological University, Kazan, 2009. 493 p.
44. A.B. Sharifullin, R.F. Khamidullin, L.R. Baibekova, A.T. Suleymanov, V.N. Sharifullin, Chemical Technology of Fuels and Oils, **1**, 14-16, (2006).

© **И. В. Паскевич –** аспирант кафедры Химической технологии переработки нефти и газа (ХТПНГ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, ilyapaskevich@gmail.com; **А. В. Шарифуллин –** д-р техн. наук, профессор кафедры ХТПНГ, КНИТУ, sharifullin67@mail.ru; **И. И. Сафарова –** канд. техн. наук, заведующий лабораторией АО «ВНИИУС», Казань, Россия, vniiuslab8@mail.ru.

© **I. V. Paskevich** – PhD-student of the Department of Chemical Technology of Petroleum and Gas Processing (CTP&GP), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, ilyapaskevich@gmail.com; **A. V. Sharifullin** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, the CTP&GP department, KNRTU, sharifullin67@mail.ru; **I. I. Safarova** – PhD (Technical Sci.), Head of the Laboratory "J.S. VNIIUS", Kazan, Russia, vniiuslab8@mail.ru.

*УДК 66.01.544.01* *DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_81*

**А. С. Давлатов, А. С. Курбонов, А. П. Тагаев,**
**Х. Э. Пулатов, М. М. Тагоев, У. Мирсаидов**

## ПЕРЕРАБОТКА БОРОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ ГИДРОДИФТОРИДОМ АММОНИЯ

*Ключевые слова: боросиликатная руда, выщелачивание, гидродифторид аммония, нагревание, фторирующий агент, тетрафтороборат аммония.*

*В данной статье представлены результаты исследований разложения боросиликатной руды гидродифторидом аммония. Вскрытие боросиликатных руд осуществляется твёрдофазным фторированием гидродифторидом аммония при массовом отношении борного сырья к гидродифториду аммония 1:2.5 и температуре 250-300°С. Методом дифференциального анализа изучено фазовое превращение шихты, состоящей из боросиликатной руды и гидродифторида аммония, при нагревании. Кривые дериватограммы показывают три глубоких эндоэффекта при температурах 130, 240 и 280°С. Очевидно, указанные эндотермические эффекты связаны с удалением физической, а также гидратной влаги из состава шихты и с разложением боросиликатного сырья с образованием гексафторосиликата аммония, тетрафторобората аммония, гексафтороферрата аммония и фторида кальция. Вышеуказанные превращения подтверждены рентгенофазовым анализом. Результаты опытов показывают, что при нагревании смесь боросиликатного сырья и гидродифторида аммония (шихта) разделяется на две фракции, и рентгенофазовым анализом выявлено, что первая фракция принадлежит в основном к гексафторсиликату аммония и тетрафтороборату аммония, а вторая фракция-к фториду кальция. Для получения борной кислоты первую фракцию обработали свежеприготовленным известковым молоком в течение 1 часа. Результатом обработки стала пульпа, содержащая фторид кальция, борную кислоту и аммиак. Пульпу фильтруют, отделяя фторид кальция, а из раствора отгоняют аммиак, и далее методом кристаллизации выделяют из раствора борную кислоту. Основными факторами, влияющими на разложение боросиликатного сырья гидродифторидом аммония, являются массовое соотношение сырья к фторирующему агенту и продолжительность нагрева. Установлено, что при массовом соотношении сырья к фторирующему агенту 1:2,5 и продолжительности нагрева до 2.5 ч. степень извлечения оксида бора достигает более 87%.*

**A. S. Davlatov, A. S. Kurbonov, A. P. Tagaev,**
**Kh. E. Pulatov, M. M. Tagoev, U. Mirsaidov**

## PROCESSING OF BOROSILICATE RAW MATERIALS WITH AMMONIUM HYDRODIFLUORIDE

*Key words: borosilicate ore, leaching, ammonium hydrodifluoride, heating, fluorinating agent, ammonium tetrafluoroborate.*

*The article presents the results of studies on the decomposition of borosilicate ore with ammonium hydrodifluoride. Opening of borosilicate ores is carried out by solid-phase fluorination with ammonium hydrodifluoride at a mass ratio of boron raw materials to ammonium hydrodifluoride of 1:2.5 and a temperature of 250-300°C. The phase transformation of a charge consisting of borosilicate ore and ammonium hydrodifluoride upon heating was studied using the method of differential analysis. The derivatogram curves show three deep endo-effects at temperatures of 130, 240 and 280°C. Obviously, these endothermic effects are associated with the removal of physical as well as hydrate moisture from the charge composition and the decomposition of borosilicate raw materials with the formation of ammonium hexafluorosilicate, ammonium tetrafluoroborate, ammonium hesafluoroferrate and calcium fluoride. The above transformation was confirmed by X-ray phase analysis. The experimental results show that when heated, a mixture of borosilicate raw materials and ammonium hydrodifluoride is divided into two fractions, which X-ray phase analysis revealed that the first fraction belongs mainly to ammonium hesafluorosilicate and ammonium tetrafluoroborate, and the second fraction to calcium fluoride. To obtain boric acid, the first fraction was treated with freshly prepared lime milk for an hour. The result is a pulp containing calcium fluoride, boric acid and ammonia. The pulp is filtered, separating calcium fluoride, and ammonia is distilled off from the solution, and then boric acid is separated from the solution by crystallization. The main factors influencing the process of decomposition of borosilicate raw materials with ammonium bifluoride are the mass ratio of raw materials to fluorinating agent and the duration of the heating process. It has been established that, with a mass ratio of raw materials to fluorinating agent of 1:2.5 and a heating process duration of up to 2.5 hours, the degree of boron oxide extraction is achieved more than 87%.*

### Введение

Борные соединения используются во многих отраслях народного хозяйства и играют очень важную роль в их развитии. Они широко применяются в таких отраслях промышленности, как стекольная, керамическая, текстильная, кожевенная, пищевая, лакокрасочная, а также в ядерной технике, медицине, сельском хозяйстве и многих других отраслях производства.

Большую часть борного сырья используют в металлургии и сельском хозяйстве. Чаще всего его используют для поверхностного насыщения бором стальных изделия, чтобы увеличить их стойкость к коррозии. Такой процесс называется борированием. Различные борные соединения такие как бороглюконаты, боросиликаты и некоторые другие соединения являются ингибиторами коррозии чёрных металлов [1-7].

В Таджикистане имеется крупное месторождение Ак-Архар с содержанием различных минералов бора. Минералогический состав бора Ак-Архарского месторождения приведён в таблице ниже.

В работе [8] приведена оценка разложения боросиликатных руд, добытых в Ак-Архаре, уксусной кислотой и различными минеральными кислотами.

**Таблица 1 - Содержание минералов в составе боросодержащих руд (в %)**

**Table 1 - Content of minerals in boron-containing ores (in %)**

| № | Наименование минералов | Содержание минералов в составе руды (мас%) |
|---|---|---|
| 1. | $CaO{\cdot}B_2O_3{\cdot}2SiO_2$- данбурит | 20 |
| 2. | $2CaO{\cdot}B_2O_3{\cdot}2SiO_2{\cdot}H_2O$– датолит | 10 |
| 3. | $3CaO{\cdot}Fe_2O_3{\cdot}3SiO_2$ - гранат | 29 |
| 4. | $CaO{\cdot}FeO{\cdot}2SiO_2$- пироксены | 10 |
| 5. | $SiO_2$ - кварц | 17 |
| 6. | $CaCO_3$ - кальцит | 7 |

Хлорное разложение боросиликатной руды с получением ценного продукта трёххлористого бора рассмотрено в работе [9].

В работах [10-13] изучены физико-химические и технологические основы переработки боросиликатных руд методом спекания с хлорсодержащими реагентами – NaCl, $CaCl_2$. В указанных работах изучено поведение борного сырья при спекании с NaCl и $CaCl_2$, кинетика спекания борной руды с хлоридами натрия и кальция и обработка спёка минеральными кислотами.

В работах [14-15] подробно изучено взаимодействие исходного боросиликатного сырья и его концентрата с NaOH. Найдены оптимальные параметры проведения процесса переработки сырья.

Спекание боросодержащих руд с фторсодержащими реагентами представлено в работах [16-21]. В работах [16-17] приведена комплексная переработка датолитового минерального сырья и концентрата гидрофторидом аммония с разработкой принципиальной технологической схемы. Кроме этого, показана возможность вскрытия датолитового концентрата гидрофторидом аммония с получением комплексных фтороаммониевых солей бора, кремния и некоторых других солей при нагревании в температурном интервале 100-150°С. Также рассчитана энергия, необходимая для активации реакции взаимодействия датолитового концентрата с фторидными соединениями: она составляет 42.6 кДж/моль [16-17].

Авторы работы [20] исследовали вскрытия титан-, бор- и вольфрамсодержащих концентратов с использованием $NH_4HF_2$, $(NH_4)_2SO_4$и смеси этих реагентов. В работе показано, что при твёрдофазном взаимодействии с указанными реагентами при нагревании до 200 °С происходит фторирование компонентов, входящих в состав концентрата, с образованием простых и комплексных фторидов. Вскрытие некоторых минералов происходит с использованием бифторида и сульфата аммония.

В работе [21] рассматривается способ удаления кремния из полиметаллических шлаков. По результатам работы установлено, что при переработке шлака с гидродифторидом аммония кремний переходит в раствор в виде гексафторсиликата аммония. Железо, алюминий и ряд других компонентов вступают в реакцию с гидродифторидом аммония, но не переходят в раствор из-за их низкой растворимости в полученной системе.

Одним из способов получения пигментного диоксида титана является метод, основанный на применении фторидов. Также отмечены попытки переработки ильменитовых концентратов серной кислотой с добавлением фторида натрия [22]. Для разложения минералов таких как циркон, танталит, шеелит, стойких с химической точки зрения, становится актуальным использование фторидов аммония [23-31]. Данный реагент положен в основу сухой схемы фтораммонийного способа переработки ильменита [32, 33] и титаномагнетита [34-36]. Приведенный способ предполагает разложение минерала в расплаве гидродифторида аммония с последующим отделением примесей и целевого продукта путём сублимации.

Целью настоящей работы является спекание боросиликатного сырья, добытого в Ак-Архар в Таджикистане, с гидродифторидом аммония с последующим получением ценных продуктов.

## Методика эксперимента

Задачей исследования является расширение ассортимента товарной продукции, получаемой из боросиликатного сырья, а также повышение эффективности способа переработки боросиликатных руд за счёт устранения недостатков других способов вскрытия руды: кислотного, хлорного и щелочного.

Известно, что гидродифторид аммония — это перспективный реагент для концентрирования и вскрытия полезных компонентов полиметаллического и техногенного сырья [19]. Поэтому немалый интерес представляет

изучение вскрытия боросиликатного сырья данным реагентом.

Для решения поставленной задачи вскрытие боросиликатного сырья будет осуществляться путём твёрдофазного взаимодействия данного сырья с фторирующим агентом, в качестве которого будет использоваться упомянутый выше гидродифторид аммония.

На рис. 1 представлены результаты ДТА (дифференциально термический анализ) и TG (термогравиметрический анализ) шихты, состоящей из боросиликатного сырья и гидродифторида аммония. Дериватограмма снята при скорости нагрева 5°/мин. до 400°С на дериватографе «Labsys Evo-1600» французской фирмы «Setaram».

## Результаты и их обсуждение

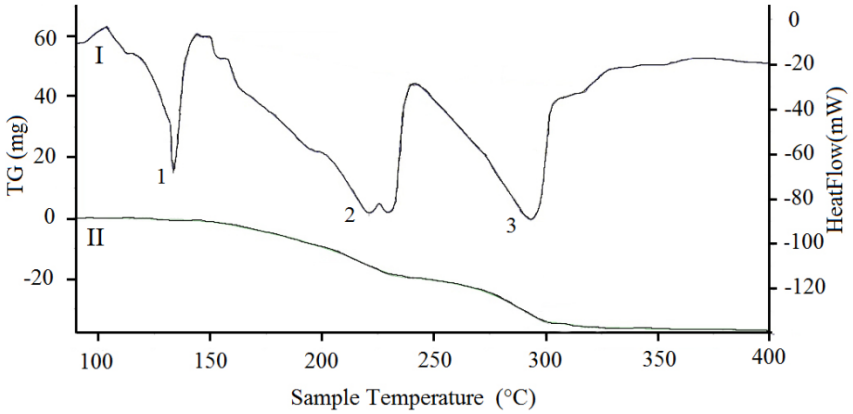



**Рис. 1 -Дериватограммы шихты боросиликатного сырья и гидрофторида аммония с указанием тепловых эффектов (нагрев до 400°С при скорости 5°С/мин в течении 1ч, масса навески 48 мг): I - линия ДТА; II - линия ТГ; 1,2,3 - эндотермические эффекты**

**Fig. 1 - Derivatograms of the batch of borosilicate raw materials and ammonium hydrofluoride indicating the thermal effects (heating to 400°C at a rate of 5°C/min for 1 hour, sample weight 48 mg): I - DTA line; II - TG line; 1,2,3 - endothermic effects**

На кривых ДТА наблюдаются эндоэффекты при температурах 130, 240 и 280°С. Эндотермические эффекты в диапазоне температур 114-140°С с незначительной потерей веса образца связаны с удалением физической, а также гидратной влаги состава шихты. Эффекты при температурах 240 и 280°С могут соответствовать разложению боросиликатного сырья с образованием гексафторосиликата аммония, тетрафторобората аммония, фторида кальция и гексафтороферрата аммония по следующим предполагаемым реакциям:

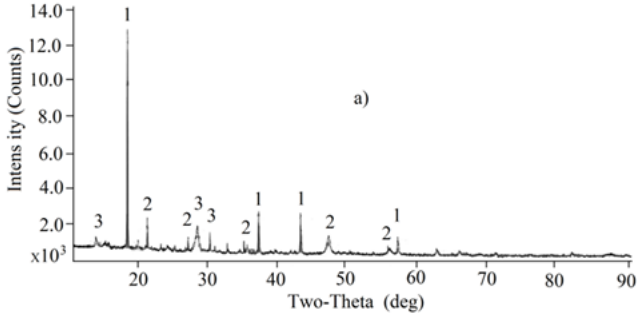
$$CaB_2Si_2O_8 + 9NH_4HF_2 \rightarrow 2(NH_4)_2SiF_6 + CaF_2 + NH_4BF_4 + H_3BO_3 + 4NH_3 + 5H_2O \quad (1)$$

$$CaBSiO_4(OH) + 6NH_4HF_2 \rightarrow (NH_4)_2SiF_6 + CaF_2 + NH_4BF_4 + 3NH_3 + 5H_2O \quad (2)$$

$$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3 + 18NH_4HF_2 = 3CaF_2 + 2(NH_4)_3FeF_6 + 3(NH_4)_2SiF_6 + 6NH_3 + 12H_2O \quad (3)$$

$$CaCO_3 + NH_4HF_2 = CaF_2 + CO_2 + NH_3 + H_2O. \quad (4)$$

Для доказательства вышеуказанных превращений была снята рентгенограмма профторированного боросиликатного сырья с помощью современного автоматизированного многоцелевого порошкового рентгеновского дифрактометра «XRDynamic-500», результаты которой приведены на рис. 2а.



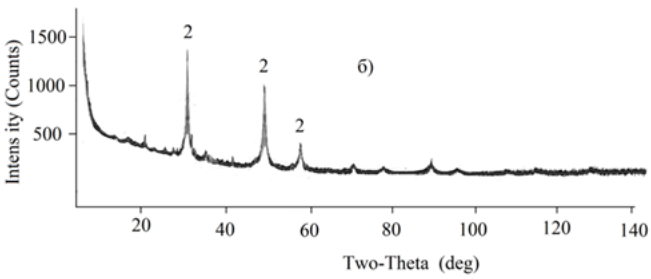



**Рис. 2 - Рентгенограммыпрофторированной боросиликатной руды (а) и остаток после щелочнойобработки (б): 1 - гексафторсиликат аммония($(NH_4)_2SiF_6$), 2 - фторид кальция ($CaF_2$), 3 - тетрафтороборат аммония($NH_4BF_4$)**

**Fig. 2 - X-ray diffraction patterns of fluorinated borosilicate ore (a) and residue after alkaline treatment (b): 1 - ammonium hexafluorosilicate ($(NH_4)_2SiF_6$), 2 - calcium fluoride ($CaF_2$), 3 - ammonium tetrafluoroborate ($NH_4BF_4$)**

Как видно из снятой рентгенограммы, расположение и размеры пиков полностью подтверждают продукт реакции взаимодействия боросиликатного сырья и гидродифторида аммония. Основные пики рентгенограммысоответствуют гексафторосиликату аммония, тетрафтороборату аммония и фториду кальция.

В процессе фторирования боросиликатного сырья гидродифторидом аммония при температуре 250-300°С шихта разделяется на две фракции. Согласно РФА, (рентгенофазовый анализ) первая фракция соответствует гексафторсиликату аммония и тетрафтороборату аммония (рис. 3а), а вторая фракция в основном фториду кальция (рис. 3б).

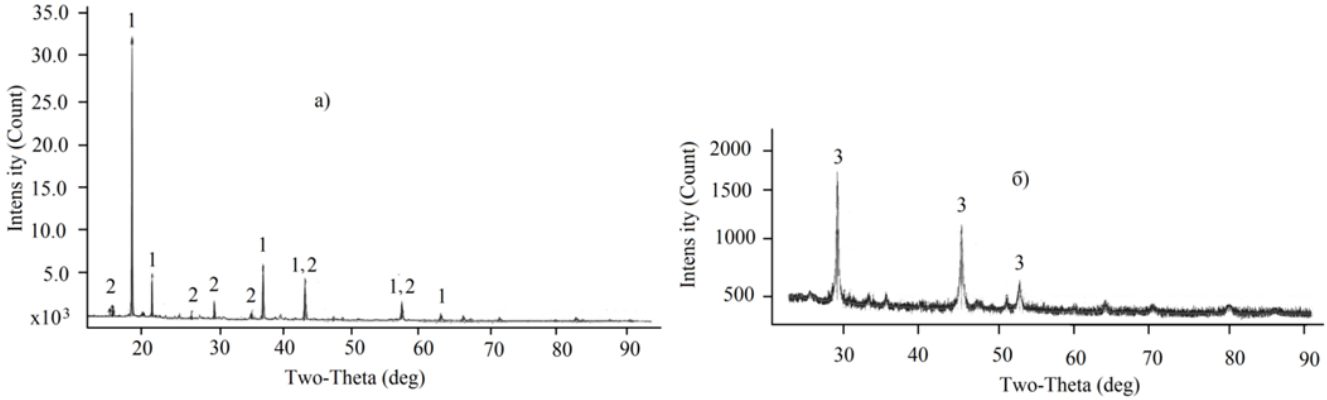



**Рис. 3 - Рентгенограмма первой (а) и второй фракции (б): 1 - гексафторсиликат аммония ($(NH_4)_2SiF_6$), 2 - тетрафтороборат аммония ($NH_4BF_4$), 3 - фторид кальция ($CaF_2$)**

**Fig. 3 - X-ray diffraction pattern of the first (a) and second fraction (b): 1 - ammonium hexafluorosilicate ($(NH_4)_2SiF_6$), 2 - ammonium tetrafluoroborate ($NH_4BF_4$), 3 - calcium fluoride ($CaF_2$)**

Далее с целью получения борной кислоты в соответствии со следующими реакциями первую фракцию обработали известковым молоком.

$$(NH_4)_2SiF_6 + 3Ca(OH)_2 = 3CaF_2 + SiO_2 + 2NH_3\uparrow + 4H_2O \quad (5)$$

$$NH_4BF_4 + 2Ca(OH)_2 = H_3BO_3 + 2CaF_2 + NH_3\uparrow + H_2O \quad (6)$$

На рис. 4 приведены результаты исследования влияния массового соотношения сырья к фторирующему агенту (рис. 4а) и продолжительности процесса нагрева (рис.4б) на степень извлечения борной кислоты.

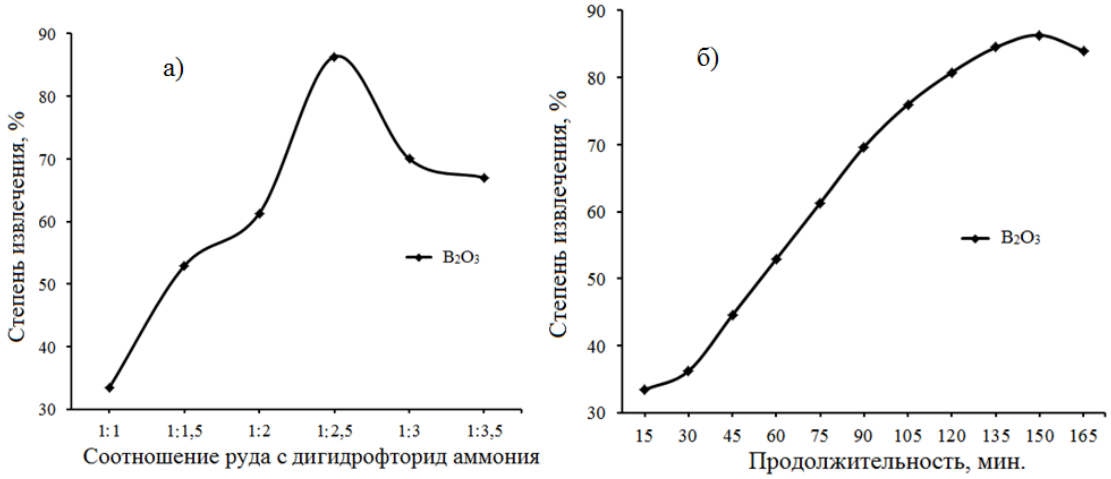



**Рис. 4 - Зависимости извлечения оксида бора от: а) массового соотношения сырья и гидродифторида аммония, б) продолжительности процесса нагрева**

**Fig. 4 - Dependences of boron oxide extraction on: a) the mass ratio of raw materials and ammonium hydrofluoride, b) the duration of the heating process**

Из рис. 4а видно, что на разложение борной руды при нагревании с $NH_4HF_2$ массовое соотношение $NH_4HF_2$ к сырью оказывает сильное влияние. Соответственно, в ходе работы было определено оптимальное соотношение руды и гидродифторида аммония при температурах 250-300°С, которое равно 1:2.5. При данном соотношении достигается степень извлечения компонентов выше 87,5%.

Результаты изучения зависимости степени извлечения оксида бора от продолжительности процесса нагрева показаны на рис. 4б, из которого видно, что при увеличении времени термической обработки до 2.5 ч степень извлечения оксида бора достигает максимального значения (в %): $B_2O_3$ – 87,3.

Для подтверждения достоверности полученных результатов была снята рентгенограмма остатка после щелочной обработки (рис. 2б). Как видно из снятой рентгенограммы, расположение и размеры пиков полностью подтверждают результаты проведённых химических анализов. Из рентгенографических данных видно, что рефлексы, характеризующие боросодержащие соединения, исчезают после щелочной обработки, а остаются в основном пики фторида кальция.

## Выводы

В ходе исследования было доказано, что рассматриваемый метод переработки боросиликатных руд за счёт твёрдофазного взаимодействия с кристаллическим фторирующим агентом позволяет избежать недостатков, присущих способам переработки с использованием различных минеральных кислот, и обеспечивает возможность получения не только борной кислоты, но и высокодисперсного аморфного диоксида кремния и фторида кальция (флюорита) в качестве товарной продукции. В процессе работы показано, что одним из главным преимуществом предлагаемого способа является его безотходность.

## Литература


1. Г.В.Самсонов, Л.Я.Марковский, А.Ф.Жигач, М.Г.Валяшко, Бор, его соединения и сплавы. Киев: АН УССР. 1960. 590 с.
2. Г. А. Меерсон, Г. В. Самсонов, Р. К. Котельников, Некоторые свойства сплавов боридов тугоплавких переходных металлов: В кн.Бор. Труды конференции по химии бора и его соединений, М, 1958, С.58-59.
3. А. Д. Кешан,Синтез боратов в водных растворах и их исследование. Рига: АН ЛатвССР, 1955. 180 с.
4. Л. Е. Берлин, Производство борной кислоты, буры и борных удобрений. М.Л.: Химия, 1950. С.9-10.
5. К. В. Ткачов, Ю.С. Плышевский,Технология неорганических соединений бора, Л.: Химия. 1983. 208 с.
6. В. М. Кадек, Е. М. Шварц, А. Х. Бауманис,Известия АН ЛатвССР. Серия химия,1970, №3, С.238-239.
7. Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскоков,Химия гербицидов и регуляторов роста растений. М.: 1ЖЕХЛ. 1962. 52 с.
8. А. С. Курбонов, З. Т. Якубов, Ф. А. Назаров, Т. П. Рачаби, У. М. Мирсаидов, Известия АН РТ. 2015. № 2 (159). С.43-46.
9. П. М. Ятимов, Э. Д. Маматов, Н. А. Ашуров, А. П. Тагоев,Вестник Курган-Тюбинского государственного университета им.Н.Хусрава. 2014. №1(27). С.29-32.
10. А. С. Курбонов, А. М. Баротов, Ф. А. Назаров,У. М. Мирсаидов,ДАН РТ, 2016,т.59,№1-2,С.53-57.
11. А. С. Курбонов, А. М. Баротов, Ж. А. Мисратов,Ф. А. Назаров, У. М. Мирсаидов, ДАН РТ, 2018,т.61, №2,С.67-171.
12. A. S. Kurbonov, A. M. Barotov, J. D. Juraev, U. M. Mirsaidov, Applied Solid State chemistry, 2018. №3(4). P.9-11.
13. U. M. Mirsaidov, A. S. Kurbonov, A. M. Barotov,Applied Solid State chemistry, 2018. N3(4). P.17-18.
14. Ф. А. Назаров, А. С. Курбонов, А. М. Баротов, Ш. Б. Назаров Ж. А. Мисратов, У. М. Мирсаидов, ДАН РТ, 2017,т.60, №7-8,С.329-332.
15. Ф. А. Назаров, А. С. Курбонов, Д. Д. Джураев., Д. О. Давлатов, Ш. Б. Назаров, У. М. Мирсаидов ДАН РТ, 2017,т.60, №5-6,С.242-246.
16. Г. Ф. Крысенко, Д. Г. Эпов, Е. Б. Меркулов, М. А. Медков, Комплексное использование минерального сырья, 2017,№ 4 (303), С. 26-33.
17. Г. Ф. Крысенко, Д. Г. Эпов, М. А. Медков,Журнал неорганической химии, 2010,т. 55, № 8,С. 1235-1238.
18. Е. И. Мельниченко, Г. Ф. Крысенко, Д. Г. Эпов, Журнал прикладной химии, 1996, т. 69, Вып. 8,С. 1248-1251.
19. Г. Ф. Крысенко, Д. Г. Эпов, М. А. Медков, Труды Кольского научного центра РАН, 2015, № 5 (31), С. 75-80.
20. М. А. Медков, Г. Ф. Крысенко, Д. Г. Эпов, Е. Э.Дмитриева, Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023, т. 14, № 2, С. 154–159.
21. А. А. Смороков, А.С. Кантаев, Д. В. Брянкин, А. А. Миклашевич, Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». 2022. Т. 65 (8).С .70-76.
22. K. A. Dubenko, M.V. Nikolenko, E.VAksenenko, 2020. Vol. 8. N 6. Article 640. http://doi.org/10.3390/pr8060640.
23. M. J, O'Hara, C. M. Kellogg, C. M, Parker. S. S. Morrison, J. F. Corbey, J. W. Grate, Chemical Geology. 2017. Vol. 466. P. 341-357. http:// doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.06.023
24. J. W. Grate, J. J. Gonzalez, M. J. O'Hara, Analyst. 2017. Vol. 142. N 18. P. 3333-3340.
25. Claux B., Benes O., Capelli E, Journal of Fluorine Chemistry. 2016. Vol. 183. P. 10–13.
26. W. Plessis, A. D. Pienaar, C. J. Postma, P. L. Crouse, Journal of Mineral Processing. 2016. Vol. 147. P. 43-47. http://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.01.002.
27. N. Laptash, I. Maslennikova, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 112. Article 012024. http://doi.org/10.1088/1757-899X/112/1/012024.
28. В. В. Гузеев, А. Н. Дьяченко, А. Ш. Уралбаев, Известия Томского политехнического университета, 2002,т. 305. Вып. 3, С. 185-190.
29. А. А. Смороков, Р. И. Крайденко, Ползуновский вестник,2017, № 3, С. 126–131.
30. A. N. Dyachenko, R. I. Kraydenko, I. V. Petlin, L. N. Malyutin, ProcediaEngineering, 2016, Vol. 152, P. 51-58.
31. A. N. Dyachenko, R. I. Kraydenko, M.S. Lesnikova, L. N. Malyutin, I. V. Petlin, IOP Conference Series:Materials Science and Engineering, 2016, Article 012012,http://doi.org/10.1088/1757-899X/135/1/012012.

32. А. А. Андреев, А. Н. Дьяченко, Р. И. Крайденко, Химическая промышленность сегодня, 2007, № 9, С. 13-17.
33. А. А. Андреев, А. Н. Дьяченко, Р. И. Крайденко, Химическая промышленность сегодня, 2007,№ 3, С. 6–11.
34. A. A. Smorokov, A. S. Kantaev, V. A. Borisov, AIP Conference Proceedings, 2019. Vol. 2143. Article 020022. http://doi.org/10.1063/1.5122921
35. С. К. Дурбаева, А. В. Летуев, Л. Н. Малютин, А. А. Смороков, Материалы XXIII Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья».Екатеринбург. 2018. С. 353-357.
36. V. I. Sachkov, R. A. Nefedov, V. V. Orlov R. O. Medvedev, A. S. Sachkova, Minerals. 2018. Vol. 8. No. 1. Article 2. http://doi.org/10.3390/min8010002

## References

1.G. V. Samsonov, L. Ya. Markovsky, A. F. Zhigach, M. G. Valyashko, Boron, its compounds and alloys. Kiev: Academy of Sciences of the Ukrainian SSR. 1960. 590 p.
2.G. A. Meerson, G. V. Samsonov, R. K. Kotelnikov, Some properties of alloys of refractory transition metal borides: In the book Boron. Proceedings of the conference on the chemistry of boron and its compounds, Moscow, 1958, pp. 58-59.
3.A. D. Keshan, Synthesis of borates in aqueous solutions and their study. Riga: Academy of Sciences of the Latvian SSR, 1955. 180 p.
4.L. E. Berlin, Production of boric acid, borax and boron fertilizers. Moscow: Chemistry, 1950. pp. 9-10.
5.K.V. Tkachov, Yu.S. Plyshevsky, Technology of inorganic boron compounds, Leningrad: Chemistry. 1983. 208 p.
6.V. M. Kadek, E. M. Schwartz, A. Kh. Baumanis, Izvestia of the Academy of Sciences of the Latvian SSR. Series chemistry, 1970, No. 3, pp. 238-239.
7.N. N. Melnikov, Yu. A. Baskokov, Chemistry of herbicides and plant growth regulators. M.: 1ZHEHL. 1962. 52 p.
8.A. S. Kurbonov, Z. T. Yakubov, F. A. Nazarov, T. P. Rachabi, U. M. Mirsaidov, Izvestia AN RT. 2015. No. 2 (159). pp. 43-46.
9.P. M. Yatimov, E. D. Mamatov, N. A. Ashurov, A. P. Tagoev, Bulletin of Kurgan-Tube State University named after N. Khusrav. 2014. No. 1 (27). pp. 29-32.
10. A. S. Kurbonov, A. M. Barotov, F. A. Nazarov, U. M. Mirsaidov, DAN RT, 2016, vol. 59, no. 1-2, pp. 53-57.
11. A. S. Kurbonov, A. M. Barotov, Zh. A. Misratov, F. A. Nazarov, U. M. Mirsaidov, DAN RT, 2018, vol. 61, no. 2, pp. 67-171.
12. A. S. Kurbonov, A. M. Barotov, J. D. Juraev, U. M. Mirsaidov, Applied Solid State Chemistry, 2018. No. 3 (4). R. 9-11.
13. U. M. Mirsaidov, A. S. Kurbonov, A. M. Barotov, Applied Solid State Chemistry, 2018. N 3 (4). R. 17-18.
14. F. A. Nazarov, A. S. Kurbonov, A. M. Barotov, Sh. A. Misratov, U. M. Mirsaidov, DAN RT, 2017, Vol. 60, No. 7-8, P. 329-332.
15. F. A. Nazarov, A. S. Kurbonov, D. D. Dzhuraev, D. O. Davlatov, Sh. B. Nazarov, U. M. Mirsaidov DAN RT, 2017, v. 60, no. 5-6, pp. 242-246.
16. G. F. Krysenko, D. G. Epov, E. B. Merkulov, M. A. Medkov, Integrated use of mineral raw materials, 2017, No. 4 (303), pp. 26-33.
17. G. F. Krysenko, D. G. Epov, M. A. Medkov, Journal of Inorganic Chemistry, 2010, v. 55, no. 8, pp. 1235-1238.
18. E. I. Melnichenko, G. F. Krysenko, D. G. Epov, Zhurnal Prikladnoy Khimii, 1996, Vol. 69, No. 8, P. 1248-1251.
19. G. F. Krysenko, D. G. Epov, M. A. Medkov, Proceedings of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences, 2015, No. 5 (31), P. 75-80.
20. M. A. Medkov, G. F. Krysenko, D. G. Epov, E. E. Dmitrieva, Proceedings of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences. Series: Technical Sciences. 2023, Vol. 14, No. 2, P. 154-159.
21. A. A. Smorokov, A.S. Kantayev, D. V. Bryankin, A. A. Miklashevich, News of Higher Educational Institutions. Series "Chemistry and Chemical Technology". 2022. Vol. 65 (8). P. 70-76.
22. K. A. Dubenko, M. V. Nikolenko, E. V. Aksenenko, 2020. Vol. 8. N 6. Article 640. http://doi.org/10.3390/pr8060640
23. M. J, O'Hara, C. M. Kellogg, C. M, Parker. S. S. Morrison, J. F. Corbey, J. W. Grate, Chemical Geology. 2017. Vol. 466. P. 341-357. http:// doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.06.023
24. J. W. Grate, J. J. Gonzalez, M. J. O'Hara, Analyst. 2017. Vol. 142. N 18. P. 3333-3340.
25. Claux B., Benes O., Capelli E. Journal of Fluorine Chemistry. 2016. Vol. 183. P. 10–13.
26. W. Plessis, A. D. Pienaar, C. J. Postma, P. L. Crouse, Journal of Mineral Processing. 2016. Vol. 147. P. 43-47. http://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.01.002
27. N. Laptash, I. Maslennikova, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 112. Article 012024. http://doi.org/10.1088/1757-899X/112/1/012024
28. V. V. Guzeev, A. N. Dyachenko, A. Sh. Uralbaev, Bulletin of Tomsk Polytechnic University, 2002, Vol. 305. Issue 3, Pp. 185-190.
29. A. A. Smorokov, R. I. Kraidenko, Polzunovsky Vestnik, 2017, No. 3, Pp. 126–131.
30. A. N. Dyachenko, R. I. Kraydenko, I. V. Petlin, L. N. Malyutin, Procedia Engineering, 2016, Vol. 152, pp. 51-58.
31. A. N. Dyachenko, R. I. Kraydenko, M. S. Lesnikova, L. N. Malyutin, I. V. Petlin, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2016, Article 012012, http://doi.org/10.1088/1757-899X/135/1/012012
32. A. A. Andreev, A. N. Dyachenko, R. I. Kraidenko, Chemical industry today, 2007, No. 9, pp. 13-17.
33. A. A. Andreev, A. N. Dyachenko, R. I. Kraidenko, Chemical Industry Today, 2007, No. 3, pp. 6–11.
34. A. A. Smorokov, A. S. Kantaev, V. A. Borisov, AIP Conference Proceedings, 2019. Vol. 2143. Article 020022. http://doi.org/10.1063/1.5122921
35. S. K. Durbaeva, A. V. Letuev, L. N. Malyutin, A. A. Smorokov, Proceedings of the XXIII International Scientific and Technical Conference "Scientific Foundations and Practice of Processing Ores and Man-Made Raw Materials". Ekaterinburg. 2018. pp. 353–357.
36. V. I. Sachkov, R. A. Nefedov, V. V. Orlov R. O. Medvedev, A. S. Sachkova, Minerals. 2018. Vol. 8. No. 1. Article 2. http://doi.org/10.3390/min8010002

© **А. С. Давлатов -** научный сотрудник, лаборатория Комплексной переработки минерального сырья и промышленных отходов, Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана (НАНТ), Душанбе, Республика Таджикистан, ad911060682@gmail.com; **А. С. Курбонов –** д.х.н., директор филиала Агентство по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности НАНТ в Хатлонской области, г. Бохтар, Республика Таджикистан, amirsho_77@mail.ru; **А. П. Тагаев –** к.х.н., научный сотрудник Институт химии им. В.И. Никитина НАНТ лаборатории Комплексной переработки минерального сырья и промышленных отходов, aliakbar.tagaev91@mail,ru; **Х. Э. Пулатов -** научный сотрудник Институт Химии им. В.И. Никитина НАНТ, лаборатории Комплексной переработки минерального сырья и промышленных отходов, 909050403@mail.ru**; М. М. Тагоев –** к.х.н., ведущий научный сотрудник Институт химии им. В.И. Никитина НАНТ

лаборатории Комплексной переработки минерального сырья и промышленных отходов, murodbek.tagoev@mail.ru;**У. Мирсаидов –** д.х.н., проф., академик НАНТ, главный научной сотрудник Агентство по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности НАНТ, г. Душанбе, Республика Таджикистан**,** ulmas2005@mail.ru

**© A. S. Davlatov** – Researcher, Laboratory of Complex processing of mineral raw materials and industrial waste (CPMRM&IW), V.I. Nikitin Institute of Chemistry of the National Academy of Sciences of Tajikistan (NAST), Dushanbe, Republic of Tajikistan, ad911060682@gmail.com; **A. S. Kurbonov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Director of the branch of the Agency for Chemical, Biological, Radiation and Nuclear Safety (ACBRNS) of NAST in Khatlon region, Bokhtar, Republic of Tajikistan, amirsho_77@mail.ru; **A. P. Tagaev** – PhD (Chemical Sci.), Researcher, the CPMRM&IW laboratory, V.I. Nikitin Institute of Chemistry NAST, aliakbar.tagaev91@mail.ru; **H. E. Pulatov** – Researcher, the CPMRM&IW laboratory, V.I. Nikitin Institute of Chemistry NAST, 909050403@mail.ru; **M. M. Tagoev** – PhD (Chemical Sci.), Leading Researcher, the CPMRM&IW laboratory, V.I. Nikitin Institute of Chemistry NAST, murodbek.tagoev@mail.ru; **U. Mirsaidov –** Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Academician of the NAST, Chief Researcher, ACBRNS NAST, Dushanbe, Republic of Tajikistan, ulmas2005@mail.ru

УДК 678.031:54–112 DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_87

**К. В. Валеев, Д. А. Ахметова, Р. Г. Сафин**

# ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА *SALICACEAE*

*Ключевые слова: Salicaceae, переработка, экстракция, осина, ива, тополь, хроматография, кверцетин, салицин, дубильные вещества.*

*В обзоре приведены краткие сведения о ивовых деревьях семейства Salicaceae, отмечено их многообразие и крупные ареалы произрастания (56 родов и около 1220 видов ивовых (Scyphostegiaceae)). По химическому составу ивовые деревья содержат большое количество ценных фенольных соединений – биологически активных веществ: салицин, кверцетин, кемпферола, фенологликозидов, флаваноидов, а также сопутствующих веществ: яблочные кислоты, дубильные вещества, эфирные масла и другие, позволяющие оказывать влияние на биологические процессы, протекающие в живом организме. Эти вещества обладают противовоспалительными, регенерирующими, успокаивающими, обезболивающими свойствами. Благодаря этим свойствам они имеют высокую добавленную стоимость и широкий спектр применение в различных отраслях промышленности: в медицинской и фармацевтической в качестве противовоспалительных и антибактериальных средств, для усиление кровоснабжения сетчатки глаза, предотвращения образования катаракты, активации клеточного и тканевого иммунитета; в косметической для ухода за проблемными участками кожи, как средство для укрепления волос; в сельскохозяйственной для изготовления кормовых добавок и комбинированных кормов; в пищевой в качестве биологически активных добавок, антиокислителя. Для извлечения этих компонентов в настоящее время применяется множество способов экстрагирования с соответствующим аппаратурным оформлением. Однако они не учитывают специфику исходного сырья, комбинацию компонентов в них. Это приводит к высокой себестоимости процесса извлечения отдельных чистых компонентов (цена 1 кг салицина составляет 390 $, 1 кг кверцетина - 5000 $, 1 кг кемпферол – 3846,2 $). В связи с этим разработка новых технологий по извлечению биологически активных веществ является актуальной. Для оценки качества извлечения биологически активных веществ авторы предлагают различные аналитические методы и способы анализа с использованием современных аппаратов: высокоэффективную жидкостную, тонкослойную и газовую хроматографии; фотометрические (спектрофотометрический и фотоколориметрический) способы и методы ядерно-магнитного резонанса.*

**K. V. Valeev, D. A. Akhmetova, R. G. Safin**

# REVIEW OF RESEARCH ON THE PROCESSING OF PLANTS OF THE *SALICACEAE* FAMILY

*Keywords: Salicaceae, processing, extraction, aspen, willow, poplar, chromatography, quercetin, salicin, tannins.*

*The review provides brief information about willow trees of the Salicaceae family, noting their diversity and large habitats (56 genera and about 1220 species of willow trees (Scyphostegiaceae)). In terms of chemical composition willow trees contain a large number of valuable phenolic compounds - biologically active substances: salicin, quercetin, kaempferol, phenologlycosides, flavanoids, as well as related substances: malic acids, tannins, essential oils and others, allowing to influence the biological processes occurring in a living organism. These substances have anti-inflammatory, regenerating, soothing, analgesic properties. Due to these properties they have a high added value and a wide range of applications in various industries: in medical and pharmaceutical industries as anti-inflammatory and antibacterial agents, to enhance blood supply to the retina, prevent cataract formation, activate cellular and tissue immunity; in cosmetics for the care of problem skin areas, as a means of strengthening hair; in agriculture for the manufacture of feed additives and compound feeds; in food as a food additive; in foodstuffs for the production of foodstuffs and fodder. For the extraction of these components, many extraction methods with appropriate apparatus design are currently used. However, they do not take into account the specificity of the initial raw materials, the combination of components in them. This leads to high cost of extraction process of separate pure components (the price of 1 kg of salicin is 390 $, 1 kg of quercetin - 5000 $, 1 kg of kaempferol - 3846,2 $). In this connection the development of new technologies for extraction of biologically active substances is actual. To assess the quality of extraction of biologically active substances, the authors offer various analytical methods and ways of analysis using modern apparatuses: high-performance liquid, thin-layer and gas chromatography; photometric (spectrophotometric and photocolorimetric) methods and nuclear magnetic resonance methods.*

## Введение

*Salicaceae* — семейство цветковых растений ивовых. Традиционное семейство (*Salicaceae sensu stricto*) включает ивы, тополя и осины. Генетические исследования, обобщенные группой филогенеза покрытосеменных (APG), значительно расширили границы семейства, включив в него 56 родов и около 1220 видов, включая *ивовых* (*Scyphostegiaceae*) и многие из бывших *флакуртиевых* (*Flacourtiaceae*). Химический состав растений семейства *Salicaceae* представляет интерес для самых разных исследователей, таких как химики-экологи и специалисты по химии бумаги [9].

Ивы белая (*Salix alba*), пепельная (*Salix cinerea*), прутовидная (*Salix viminalis*) и козья (*Salix caprea*) являются одними из наиболее популярных видов ив, произрастающих на территории Российской Федерации[1]. Эти виды ив обладают различными характеристиками и свойствами, что делает их ценными как для природы, так и для человека. Межвидовые гибриды ив обычно обладают комбинацией свойств родительских видов и могут быть использованы для создания новых сортов с

улучшенными характеристиками. Ивы являются важным элементом флоры России и играют значительную роль в экологическом балансе. Высокое содержание дубильных веществ в коре ивы (до 15 %) позволяет широко применять ее в кожевенной промышленности [2]. Кора и листья ивы содержат в себе различные фенольные соединения, в частности, салицин, содержащийся в коре – от 0,20 % до 4,11 %, в листьях – от 0,14 % до 2,31 %, в побегах – от 0,05 % до 0,25 % [3].

Деревья семейства *Salicaceae*, к которому относится осина (*Populus tremula*), содержат ценные биологически активные вещества (БАВ), такие как салицин, саликортин, салирепозид, кверцтин, гиперзоид, кемпферол, фенологликозиды, флавоноиды, глюкозы, дубильные вещества, фенолокислоты, сахара, ксилозу, сапонины, эфирные масла, арабинозу, галактозу и маннозу [4, 5]. Фенологликозиды и флавоноиды являются особенно ценными веществами благодаря своим антиоксидантным свойствам. Они играют важную роль в защите растений от негативного воздействия окружающей среды и могут иметь положительное воздействие на здоровье человека при употреблении продуктов на их основе. Количественное содержание указанных веществ может изменяться на разных этапах роста дерева и зависит от условий произрастания, что делает изучение их химического состава и свойств важной задачей для науки и промышленности. Возможность использования этих веществ в качестве добавок или лекарственных препаратов открывает широкие перспективы для развития новых продуктов на основе древесных ресурсов [6, 7].

По существующим данным, на сегодняшний день потребность в биологически активных веществах на фармацевтическом, косметическом, пищевом и сельскохозяйственном рынке увеличилась. Ежегодное использование данных БАВ из деревьев семейства *Salicaceae* растет на 22%. Этим обуславливается и высокая цена на некоторые вещества. Так, например, цена 1 кг салицина составляет 390 $, 1 кг кверцетина - 5000 $, 1 кг кемпферол – 3846,2 $, а также сопутствующих компонентов (1 л эфирных масел - 25,8 $, 1 кг дубильных веществ - 13 $).

В связи с большим количеством ценных веществ в деревьях семейства *Salicaceae* и широким спектром их применения, извлечение этих биологически активных веществ является одним из перспективных направлений лесоперерабатывающих предприятий и, несомненно, является актуальным. Однако извлечение биологически активных и дубильных веществ в промышленных масштабах сопровождается рядом проблем, связанных с разделением на отдельные компоненты, регенерацией растворителей и переработкой отходов [8]. Промышленные установки сложны в исполнении и энергозатратны, а применяемые растворители довольно токсичны и пагубно влияют на организм человека. Целью работы является обзор научных исследований и рассмотрение существующих способов и технологий в области извлечения фенольных соединений из растительного сырья *Salicaceae.*

## Обзор исследований

В работе Короткого В.П. и др. [9] описан способ переработки коры осины, включающий экстракцию измельченной коры глицерином при соотношении 1:3 и температуре 60 – 110 °С в течение 2-5 часов. Была получена биологически активная добавка для животноводства, представляющая собой желто-коричневую густую массу, легко растворимую в воде.

Куркин В. А. совместно с Поройковым В. В., Куркиной А.В. и Авдеевым Е. В. [10], провели классификацию фармакопейных растений, содержащих флавоноиды, с использованием метода исчерпывающего экстрагирования и тонкослойного хроматографического (ТСХ) анализа. Результаты исследований позволили отнести иву к классу фармакопейных растений, содержащих простые фенолы и флавоноиды. Это подтверждает важность ивы как ценного растения с высоким содержанием биологически активных соединений, таких как флавоноиды. Исследования такого рода помогают выявить потенциальные медицинские и пищевые свойства растений, которые могут послужить базой для разработки новых лекарственных препаратов или функциональных продуктов на основе природных компонентов.

В работе Гришковой Л.А. и др. [11] описан способ переработки коры осины, включающий измельчение коры *Populus tremula L.* в роторно-ножевой мельнице с начальной влажностью 45%, экстракцию биологически активных веществ органическими растворителями (бензин марки ВР-1) в экстракторе батарейного типа в течение 3,5 часов при температуре 100 – 120 °С, выпаривание экстрагента для производства витаминного концентрата, обработку жома острым паром в течении 30 – 60 минут для удаления бензина, экстракцию жома водой в течении 1÷ 3 часа, сепарацию эктсракта от жома, выделение дубильных веществ.

В работе [12] опиано экстрагирование флавоноидов из коры и листьев ивы белой (*Salixalba*). В ходе работы были получены множество ценных компонентов (витамины, ферменты, белки, жиры, эфирные масла и др.). выход готового продукта составил 27, 09 % от общей массы растительного сырья.

Ломако Е. В. и Кузьмичева Н. А. [13] исследовали влияния вида и концентрации поверхностно-активных веществ на степень экстракции флавоноидов из древесного растительного сырья семейства *salicaceae*. Эксперименты показали, что использование растворов мирамистина и полигексаметиленбигуанида гидрохлорида для экстрагирования флавоноидов из листьев ивы остролистной привело к получению экстрактов с содержанием флавоноидов в 2-4 раза выше, чем при использовании 70% этанола.

Результаты исследований Дементьевой Т. М. и др. [14] показывают, что содержание флавоноидов в иве

вавилонской и ее гибриде (ива белая) может значительно различаться в зависимости от части растения. В коре ивы вавилонской содержание флавоноидов составляет от 0,14 % до 0,46 %, а в коре гибрида– от 0,08 % до 0,16 %. Содержание флавоноидов в побегах ивы вавилонской колеблется от 0,74 % до 1,15 %, в побегах гибрида – от 0,75 % до 1,14 %.

В работе [15] описан способ комплексной переработки древесный зелени. Способ включает в себя измельчение сырья при естественной влажности до размеров 3 – 5 мм, обработку растительного сырья перегретым паром 160 - 165 °С, сепарацию на легкую и тяжелую фракцию сконденсировавшегося экстракта, упаривание тяжелой фракции при температуре 145 – 150 °С. Рафинированное растительное сырье отжимается и досушивается до влажности 10 – 15 %, измельчается и фасуется.

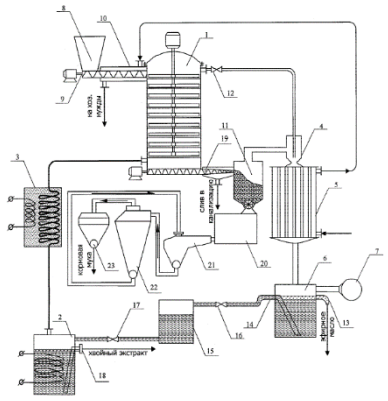


**Рис. 1 – Схема комплексной переработки древесной зелени**

**Fig. 1 – Scheme of complex processing of woody greens**

Исследование, проведенные Лобановой И. Ю. и Турецковой В. Ф. в Алтайском государственном медицинском университете, по определению состава флавоноидов в листьях осины обыкновенной (*Populus tremula*) является значимым в изучении химического состава этого растения [16]. Для эффективного экстрагирования биологически активных веществ из листьев осины обыкновенной (*Populus tremula*) использовался 40% водный раствор этилового спирта. Выделена сумма четырех флавоноидных соединений. Последующее исследование хроматографическими и спектроскопическими методами позволило определить конкретные соединения в образцах. Идентификация гликозидов флавонола, таких как гиперозид и рутин, в листьях осины свидетельствует о наличии ценных биологически активных веществ в листьях осины. Преобладание гликозидов кверцетина и кемпферола в изучаемом сырье указывает на потенциальные полезные свойства листьев осины, такие как антиоксидантные и противовоспалительные свойства.

Способ комплексной переработки древесной зелени (осины, ивы и пихты), разработанный Зиатдиновой Д.Ф. [17] включает в себя измельчение древесной зелени в состоянии естественной влажности, загрузку материала в колонный экстрактор с тарелками, предварительный прогрев сырья, экстракцию биологически активных веществ в течение 6 – 8 часов при температуре 20 ÷ 40 °С 40 – 70 % водным раствором этанола, обработку паром рафинированную древесную зелень, для полного удаления экстрагента, отжим сырья и сушку до влагосодержания U = 10 – 15 %. Выпаривание экстрагента из экстракта осуществляется в два этапа. На первом этапе происходит сгущение экстракта за счет выпаривания этанола понижением давления эжекторным насосом. На второй стадии проводится вакуумная сушка в вакуум-шнековой сушилке до полного удаления этанола и воды. Авторами были получены экстрактивные вещества: из пихты - эфирное масло и борнилацетат, из осины и ивы – фенолгликозиды.

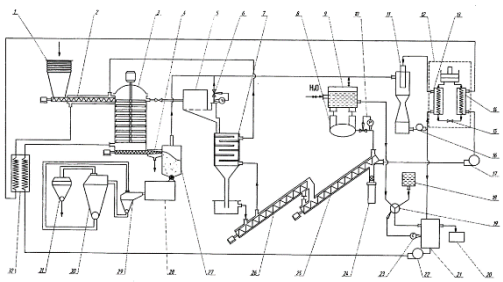


**Рис. 2 – Схема комплексной переработки древесной зелени по методу Д.Ф.Зиатдиновой**

**Fig. 2 – Scheme of complex processing of woody greens according to the method of D.F.Ziatdinova**

Авторами Ложкиной Г.А и Исаевой Е.В. [18] описан способ комплексной переработки вегетативной части тополя бальзамического. Вегетативную часть тополя (влажность 42,5%) – побеги с почками – загружают в аппарат Клевенджера, туда же заливают воду и проводят гидродистилляцию. Было получено эфирное масло представляющее собой прозрачную жидкость. После гидродистилляции твердый остаток подсушивают, измельчают и проводят экстракцию 95%-ным этиловым спиртом при температуре 70 °С и гидромодуле сырье:экстрагент 1:20 в течении 5 часов. Дале проводят сепарацию на экстракт и сырье. Полученный экстракт охлаждают и отстаивают в течение 12 часов при температуре 0 °С. Выпавший в осадок представляет собой чешуйки светло-желтого цвета, которые отфильтровывают от экстрагента и высушивают под вакуумом. Данный способ обеспечивает получение большого комплекса биологически активных веществ из вегетативной части тополя.

Костылевым В.П. [19] предложен способ получения биологически активных веществ из растительного или животного сырья и установка для его осуществления. Способ включает в себя измельчение обрабатываемого материала до тонкодисперсного состояния при естественной влажности, обработку сырья в СВЧ-печи, в которой происходит разрыв стенок клеток и капилляров, насыщение сырья парами экстрагента, выделение

экстракта, выпаривание экстрагента. После проведения исследований была разработана установка по получению биологически активных веществ из растительного сырья.

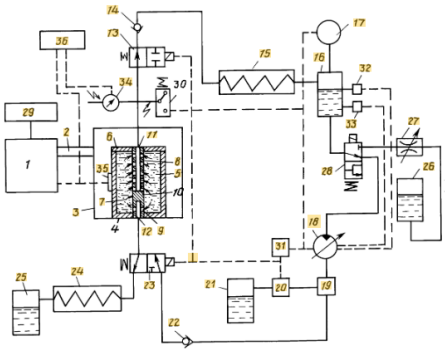


**Рис. 3 – Схема установки получения биологически активных веществ из растительного или животного сырья по методу В.П. Костылева**

**Fig. 3 – Scheme of the installation for the production of biologically active substances from plant or animal raw materials using the method of V.P. Kostylev**

Тернинковым И.И. и др. [20], на основании экспериментальных исследований по определению оптимальных рациональных режимных параметров, была разработана технология получения густого экстракта из листьев ивы белой. Оптимальными параметрами являются: двукратная экстракция в течение 12 часов 50% этиловым спиртом в соотношении сырье:экстрагент 1:10. Также в ходе работы было определено содержание фенольных соединений в экстракте. Для этого в мерную колбу, вместимостью 25 мл, помещали 0,1 мл полученного экстракта, туда же заливали 25 мл этилового спирта и 1 мл раствора алюминия хлорида и перемешивали. Спектрофотометром при длине волны 415 нм в кювете с толщиной 10 мм определяли оптическую плотность раствора. Выход готового продукта при этом составил 26,08%, а количественное содержание флавоноидов в экстракте 1,40%.

В работе Степановой Е.В. [21], по полному синтезу природного фенолгликозида салицилоил-салицина и его аналога салицилоил-салирепина был описан химический синтез природных фенолгликозидов. Методика, иллюстрирует сложный и многократный процесс экстракции и очистки природных фенолгликозидов из растительных источников. Процесс включает измельчение воздушно-сухой коры осины до размеров 5–8 мм, экстракцию 70 % водным раствором этанола при температуре 78 °С в течение 30 минут. После экстракции раствор выпаривали при пониженном давлении и температуре 60 °С, что позволяет избежать разложения термочувствительных веществ. После удаления основного количества этанола полученный остаток суспендировали в 100 мл воды. Затем производили процесс однократного экстрагирования гексаном и этилацетатом. Было получено 2,3 г остатка, содержащее салицилоил-салицин и салицилоил-салирепин. Методом ВЭЖХ было определено количественное содержание гликозида 6 (салицилоил-салирепина) - 9 ± 3%. Это означает, что среднее содержание данного гликозида в пересчете на воздушно-сухую кору составляет около 0,41%.

Фаустовой Н. М. [22] было проведено исследование химического состава коры и луба осины в аппарате Сокслета был описан процесс экстракции коры и луба осины петролейным и диэтиловым эфиром. Для изучения состава выделенных фракций использовали методы хромато-масс-спектрометрии, высокоэффективной жидкостной хроматографии, ЯМР, пиролитической хромато-масс-спектрометрии. Исследование позволило получить подробную картину экстрагируемых соединений, включая находку новых для осины типов флавоноидов, таких как изофлавоны.

В своей работе [23] Петрук А. А. изучал сезонную динамику изменения содержания флавоноидов и дубильных веществ у *Salix alba*, *S. alba var. vitellina u S. alba* × *S. blanda*. Для экстракции использовали измельченное до 1 мм воздушно-сухое сырье весом 5 г и 70 %-ый этиловый спирт. Полноту процесса экстракции контролировали реакцией с 5 %-м раствором NaOH. В полученный экстракт объемом 0,1 мл добавляли 0,2 мл 2 %-го раствора AlCl3 в 96 %-м этиловом спирте и доводили объем до 5 мл этанолом такой же концентрации. Исследование показало, что наибольшее количество флавоноидов и дубильных веществ находится в листьях изученных растений, среди них по сумме флавоноидов выделяется *S. alba var. vitellina* – 4.60 %, по содержанию дубильных веществ – *S. alba* × *S. blanda* – 4.57 %. Максимумы содержания флавоноидов и дубильных веществ в соцветиях приходятся на период полного цветения, в листьях – в период их активного роста, а также в конце вегетационного периода, перед началом листопада

В работе Мартынова А. М. [24] описаны исследования по определению фенольных соединений и элементного состава коры осины обыкновенной. В качестве стандартных образцов использовали серии 0,05 % растворов сравнения флавоноидов, фенолкарбоновых кислот и кумаринов в 70 % этиловом спирте. Количественное определение идентифицированных веществ в исследуемом образце проводили по площадям пиков методом внутренней нормализации. В результате исследования были обнаружены следующие фенольные соединения: гликозид – салицин 21,02 % содержания в смеси, флавоноиды – рутин – 6,57 %, гесперидин – 4,15 %, гиперозид – 6,64 %, лютеолин-7-гликозид – 1,86 %, дигидрокверцетин – 3,21 %, кверцетин – 4,42 %.

В работе Конюхова О. М. [25] представлены результаты исследований зависимости содержания салицина в коре ивы остролистной и ивы пурпурной от места произрастания и концентрации экстрагента. В качестве исходного сырья использовались образцы коры ивы остролистной и ивы пурпурной, произрастающих на территории Республики Марий

Эл. Содержание общего салицина определялось методом ВЭЖХ на хроматографе PerkinElmer Series 200 с бинарным насосом и спектрофотометрическим детектором. В результате экспериментов было выявлено, что на содержание салицина в экстрактах влияет вид ивы, место произрастания растения и концентрация экстрагента. Использование 10 % раствора этанола оказалось более эффективно для ивы пурпурной, максимальное общее содержание салицина в которой составило – 42,5 %, а 70 % раствора этанола для ивы остролистной максимальное общее содержание салицина в которой составило – 40,5 %.

В работе Куркина В. А. [26] по исследованию антиоксидантной активности флавоноидов описывался метод исчерпывающего экстрагирования воздушно-сухого растительного сырья 70 % этиловым спиртом. Контроль разделения флавоноидов осуществляли с помощью ТСХ анализа на пластинках «Сорбфил ПТСХ-АФ-А-УФ» в системах хлороформ – этанол (9:1), хлороформ – метанол – вода (26:14:3), а также *н*-бутанол-ледяная уксусная кислота-вода (4:1:2). В результате исследований было определено, что многие флавоноиды, такие как рутин, гиперозид и т. д., обладают высокой антиоксиданотной активностью. Определено, что наиболее вероятное проявление антиоксидантной активности (Pa > Pi) возможно в случае флавоноловых гликозидов - рутина и гиперозида, достаточно велика вероятность проявления антиоксидантной активности кверцетина (0.681 > 0.005) и бисапигенина (0.665 > 0.005).

Исследователями [27] были изучены процессы экстракции нескольких генотипов осины обыкновенной (*P. tremula* ). Анализ полученных экстрактов проводили методом ВЖЭХ с использованием системы Acquity. В результате были обнаружены девять фенольных гликозидов в экстрактах листьев осины европейской (*P. tremula*). Салицин, саликортин, тремулоидин и тремулацин присутствовали во всех протестированных генотипах, что согласуется с работой авторов [139, 140]. Салицилоил-салицин также был обнаружен в большинстве экстрактов. Кроме того, некоторые генотипы содержали значительные количества 2'-О-ацетил-салицина, 2'-О-ацетил-саликортина, 2'-О-циннамоил-саликортина которые ранее не описывались

Также авторами [28] было изучено влияние различных методов предварительной обработки исходного сырья на содержание фенольных соединений в коре и листьях ивы. Фенольные соединения выделяли экстрагированием при комнатной температуре, очищали и анализировали с помощью капиллярной газовой хроматографии высокого разрешения. В результате исследований, было выявлено, что ни сушка в печи при низкой температуре, ни сушка свежих листьев в помещении, ни сушка коры в печи не вызывали качественных изменений в составе глюкозидов. Однако, авторами Ричардом Л. Линдротом и Патриком А. Косс [29], были исследованы образцы на уровни саликортина и тремулацина (фенольных гликозидов), конденсированных танинов, азота, растворимого белка, сахаров и крахмала в зависимости от предварительной сушки исходного сырья. В результате была предложена предварительная вакуумная сушка сырья как наиболее щадящий вариант для высокого сохранения фенольных соединений.

Также существует ряд работ, направленных на изучение самого процесса экстракции БАВ из растительного сырья и получения математических моделей процесса. Так, например, Е.В. Матвеенко и др. [30] в своей работе описали полученную ими математическая модель процесса экстракции древесной зелени *Juniperus Sibirica Burgsd* водным раствором этилового спирта, с целью разработки оптимальных условий получения экстрактов и обеспечения наибольшего выхода экстрактивных веществ из древесной зелени. В результате проведенных исследований было определено максимальное количество извлеченных экстрактивных веществ, которое составило 7 % от а.с.с, и коэффициенты диффузии в зависимости от концентрации растворителя, который варьировался от $2\times10^{-10}$ м$^2$/с до $1\times10^{-9}$ м$^2$/с.

В работе [31] представлен способ определения коэффициента диффузии жидкости в материалах, имеющих капиллярно-пористую структуру. Способ заключается в том, что коэффициент диффузии является параметром-аналогом коэффициента температуропроводности. Также в работе представлены формулы определения коэффициента формы тела и самого коэффициента диффузии. Относительная погрешность определения коэффициента диффузии составляет ± 5 %.

Gertrud E.Morlock [32] был проведен анализ экстрактов почек *Salicaceae* с помощью высокоэффективной тонкослойной хроматографии с разделением на биохимические, микробиологические и химические соединения. Для проведения исследования в ультразвуковую ванну загружали измельченные почки тополя, туда же заливался 30 %- ный раствор этанола при соотношении сырье:экстрагент 1:4. Экстрагировали в течение 45 минут. Смесь сепарировали на экстракт и шрот, из полученного экстракта выпаривали экстрагент до образования сухого остатка. Полученный сухой остаток растворяли в метаноле до получения концентрации 10 мг/мл. Для изучения их фенольных профилей полученные образцы экстрактов почек из тополя черного (*P. nigra L.*) сравнивали с полярными экстрактами почек из белого тополя (*P. alba L.*) и белой ивы (*S. alba L.*) с помощью высокоэффективной тонкослойной хроматографии. Также были проведены микробиологические и биохимические анализы. В почках тополя (*Populus)* были обнаружены, по меньшей мере, три вида антимикробных соединений, а также один фитостроген.

JosipMastelić [33] были извлечены летучие соединения из *Populus nigra L.* (*Salicaceae*) из высушенных на воздухе листовых почек черного тополя (*Populus nigra L.*) аппаратом Лайкенс-Никерсон и проанализированы с использованием

газовой хроматографии. Сорок восемь компонентов (около 95% от общего количества изолята) были идентифицированы среди летучих веществ почек черного тополя. Сесквитерпеновые спирты β-эвдесмоль и α-эвдесмоль составляли 26,3-28,7% масла. Также были идентифицированы гемитерпены (2,2-7,6%). Монотерпены присутствовали в небольшом проценте (1,6-5,7%). Среди нетерпеновых летучих веществ (9,8–13,5%) были идентифицированы алифатические и ароматические спирты, карбонильные соединения и алифатические кислоты. Свежие почки содержат 0,27%, а высушенные 0,12% эфирного масла. Воздушная сушка умеренно повлияла на качественный и количественный состав летучих веществ.

Jenni Tienaho и др. [34] была проведена экстракция коры 16 клонов ивы (*Salix spp*) горячей водой в мягких условиях. Анализы биоактивности использовались для выявления противовирусной, антибактериальной, противогрибковой, дрожжеукрепляющей и антиоксидантной активности, а также общего содержания фенолов в экстрактах. Наблюдались различия в антиоксидантных свойствах экстрактов коры 16 клонов *Salix spp*. Была обнаружена высокая противовирусная активность в отношении энтеровируса коксаки A9. Все виды также проявляли антибактериальную активность в отношении золотистого стафилококка и кишечной палочки.

Авторами Jürgenliemk, Petereit, F., Nahrstedt, A. [35] были получены водно-этанольные экстракты из коры Salix purpurea L. Количественные и качественные анализы были проведены методами ЯМР - спектроскопии. Полученные данные указывают на среднюю степень олигомеризации 4-5 флаван-3-ольных звеньев с дигидроксилированными B-кольцами и преобладание 2,3-цис-стереохимии.

Авторами Freischmidt, A.; Untergehrer, M.; Ziegler, J.; Knuth, S.; Okpanyi, S.; Müller, J.; Kelber, O.; Weiser, D.; Jürgenliemk, G. 36] был разработан эффективный метод количественного анализа, определения большего количества флавановых и халконовых гликозидов в иве пурпурной (*Salix purpurea*) и других видах ивы (*Salix*). Разработанный метод применим для определения содержания флавановых и халконовых гликозидов в коре ивы и соответствующих препаратах.

Piotr Kuś и др. [37] провели исследование с применением сверхкритического CO2 экстракции почек черного тополя (*Populus nigra L.*) с оптимизацией параметров экстракции (давления и температуры) методом поверхностного отклика, направленным на максимальный выход экстрактов с содержанием фенолов. Давление и температура показали существенное влияние на выход экстракта (0,38–10,28 г/100 г), содержание фенолов (21,62–31,09 мл/мг), содержание железа (0,30–0,48 моль/мг). На количество р-кумаровой кислоты (0,33–1,52 мкг/мг) существенно влияло только рабочее давление. Оптимизированные параметры экстракции (30 МПа и 60 °C) позволяют получать более высокий выход и экстракты, обогащенные биоактивными фенольными соединениями.

Авторами Juliana F. Soares, Giovani L. Zabot, Marcus V. Tres и др. [38] представлены данные выхода экстрактов, полученных из семян тополя черного (*Populus nigra* L.) методом сверхкритической флюидной экстракции. В работе представлены кинетические кривые зависимости выхода флавоноидов, состав экстрактов по жирным кислотам от температуры (40, 60 и 80 ◦C) и давлений (15, 20 и 25 МПа). Температура экстракции 80 ◦C и давление 25 МПа обеспечивает наибольший выход экстрактов 7,7 г сухого экстракта/100 г сушеных семян тополя черного и наибольшее содержание полиненасыщенных жирных кислот в экстракте (65,1%). Экстракт содержит в себе 28,3% линолевой кислоты, 18,0% гамма-линоленовой кислоты и 10,9% дигомогамма-линоленовой кислоты. Также после подбора кинетических параметров кривых экстракции были определены скорости экстракции и массовое соотношение сырья к экстрагенту.

Исследователями Stéphanie Dudonné и др. [39] представлена характеристика антиоксидантных свойств водного экстракта почек тополя (*Populus nigra*). Проидентифицированными фенольными соединениями были фенольные кислоты и флавоноидные агликоны. Фенольные соединения были исследованы на индивидуальную антиоксидантную активность (ORAC) для определения основных факторов, влияющих на общую антиоксидантную активность экстракта. Благодаря их высокой антиоксидантной активности кофейная и р-кумаровая кислоты были идентифицированы как основные антиоксидантные компоненты. Составляя всего 3,5% от его сухого веса, эти соединения вместе составляют около 50% от общей антиоксидантной активности экстракта. Антиоксидантные свойства экстракта почек тополя и идентифицированных фенольных соединений также исследовали с помощью анализа клеточной антиоксидантной активности (CAA), который слабо коррелировал с анализом ORAC. Транскрипционный эффект экстракта почек тополя на старение кожи оценивали с использованием макрочипа ДНК, специально разработанного для исследования маркеров старения кожи. Среди обнаруженных генов экстракт почек тополя в значительной степени регулирует гены, участвующие в антиоксидантной защите, воспалительной реакции и обновлении клеток. Совокупные антиоксидантные свойства и транскрипционный эффект этого экстракта предполагают потенциальные антивозрастные свойства, которые могут быть использованы в косметических и нутрицевтических препаратах.

IgorJerkovićb, MarinaRajićc, KrunoslavAladićd, MateBilića, SenkaVidovićе [40] была проведена сверхкритическая флюидная экстракция, проведены исследования влияние давления, температуры и предварительного замачивания в воде плодов прутняка обыкновенного (*Vitex agnus-castus L.*) на выход экстрактивных веществ и эфирных масел.

Сверхкритическую флюидную экстракцию проводили при различных давлениях (8,4–36,6 МПа) и температурах (35,8–64,1 °С). Эфирное масло получали методом гидродистилляции. Экстракты и масло анализировали с помощью хроматографа.

Применяемые условия экстракции и предварительное замачивание водой заметно повлияли на выход (1,13–9,75%) масляных экстрактов и экстрактов, полученных сверхкритической флюидной экстракцией.

## Заключение

Ивовые деревья семейства *Salicaceae* относятся к породам, в состав которых входит большое количество ценных веществ, таких как кверцетин, салицин, гликозидированных флаванонов нарингенин, эриодиктиол и халкон-халконарингенин, которые нашли широкое применение в медецинскоц, фармацетической, пищевой, сельскохозяйственной и других областях промышленности.

Анализ научных работ, посвященных вопросам разработки способов и технологий извлечения фенольных соединений из деревьев семейства *Salicaceae*, показывает актуальность данного научного направления. Установлено, что высокая стоимость извлекаемых из лиственницы компонентов, объясняется отсутствием высокопроизводительных установок. Снижение себестоимости процесса извлечения компонентов может быть достигнуто при создании непрерывнодействующей установки. Организация непрерывного процесса переработки деревьев семейства *Salicaceae* также будет способствовать повышению качества извлекаемых компонентов.

## Литература


1. Б. М. Зузук, Р. В. Куцик, А. Т. Недоступ, Провизор, **15**, **16**, **17**, 16-18; 27-29; 31-36 (2005).
2. О. Э. Оразов. Автореф. дис. канд. биол. наук, Институт биологии, Уфа, 1998. 20 с.
3. Т. М. Дементьева, Н. Ю. Якушева, Е. В. Компанцева, Дальневосточный медицинский журнал, 97-100 (2018).
4. С. Миксон, В. И. Рощин, V. Martti, Актуальные проблемы лесного комплекса, **56**, 125-129 (2020).
5. О. П. Певнев, А. А. Щеголев, Леса России и хозяйство в них, **2**, 53, 59-61 (2015).
6. И. Н. Зубов, С. Б. Селянина, Н. А. Кутакова, Н. В. Селиванова, Химия растительного сырья, **2**, 145-151 (2019).
7. М. Д. Кошелев, В. И. Рощин, Леса России: политика, промышленность, наука, образование. Материалы IV научно-технической конференции (Санкт-Петербург, Россия, Май 22-25, 2019).
8. А. Блажей, Л. Шутый, Фенольные соединения растительного происхождения, Мир, Москва, 1977, 240 с.
9. Патент РФ 2691479 (2019).
10. В. А. Куркин, В. В. Поройков, Современные проблемы науки и образования, **2**, 517 (2015).
11. Авторское свидетельство СССР 986380 (1983).
12. А. В. Сафина, Г. Р. Арсланова, Н. Ф. Тимербаев, Д. Ф. Зиатдинов, Деревообрабатывающая промышленность, **4**, 46-49 (2016).
13. Е. В. Ломако, Н. А. Кузьмичева, Вестник фармации, **3**, 42-49 (2014).
14. Дементьева, Т. М. кан. фарм. наук, Волгоградский гос. мед. Университет, Пятигорск 2016. 154 с.
15. Патент РФ 2404238 (2010).
16. И. Ю. Лобанова, В. Ф. Турецкова, Я. Ф. Зверев, О. С. Талалаева, Фундаментальные исследования. **9**, 2, 308-312 (2012).
17. Патент РФ 2655343 (2018).
18. Патент РФ 2322501 (2008).
19. Патент РФ 2029559 (1995).
20. И. И. Тернинко, З. Б. Сакипова, Л. Н. Вестник КазНМУ, **5**, 11, 162-165 (2014).
21. Е. В. Степанова, автореф. дис. … канд. хим. наук: 02.00.03, Томск, 2014, 23 с.
22. Н. М. Фаустова,: автореф. дис.… канд. хим. наук: 05.21.03, Санкт-Петербург, 2005, 30 с.
23. А. А. Петрук, Растительный мир Азиатской России, 1, 72-76 (2012).
24. А. М. Мартынов, Е. В. Чупарина, Сиб. мед. Журн, **2**, 118-120 (2015).
25. О. М. Конюхова, М. А. Бахтин, А. В. Канарский, Вестник Казанского технологического университета, **16**, 130-132 (2016).
26. В. А. Куркин, Актуальные проблемы экологии человека: тезисы докл. VIII Всерос. конф, (2002) 55 с.
27. В. И. Ягодин. Л.: ЛГУ, (1981), 244 с.
28. B. Meier, R. Julkunen-Tiitto, J. Tahvanainen, O. Sticher, Journal of Chromatography A., **442**, 175-186 (1988).
29. R. L. Lindroth, P. A. Koss // J Chem Ecol, **22**, 765–771. (1996).
30. Е. В. Матвеенко, Н. А. Величко, С. В. Ушанов, Е.Н. Аёшина // Материалы международной заочной научной конференции «Проблемы современной аграрной науки». – Красноярск, 169-174, (2015).
31. Патент РФ 2649082 (2018).
32. Gertrud E. Morlock, Journal of Chromatography A, **1490**, 201-211. (2017) doi.org/10.1016/j.chroma.2017.02.019.
33. JosipMastelić, Volatile compounds from leaf-buds of Populus nigra L. (Salicaceae), Phytochemistry, **1**, 63, 109-113 (2003).
34. Jenni Tienaho, Dhanik Reshamwala, Tytti Sarjala, Petri Kilpeläinen, Jaana Liimatainen, Jinze Dou, Anneli Viherä-Aarnio, Riikka Linnakoski, Varpu Marjomäki, Tuula Jyske, Front. Bioeng. Biotechnol, **9** (2021) doi.org/10.3389/fbioe.2021.797939.
35. Jürgenliemk, Petereit, F., Nahrstedt, A., Die Pharmazie - An International Journal of Pharmaceutical Sciences., **3**, 62, 231-234 (2007) doi.org/10.1691/ph.2007.3.6577.
36. Freischmidt, A. Untergehrer, M. Ziegler, J. Knuth, S. Okpanyi, S. Müller, J. Kelber, O. Weiser, D. Jürgenliemk, G., Die Pharmazie - An International Journal of Pharmaceutical Sciences, **9**, 70, 565-568 (2015) doi.org/10.1691/ph.2015.5555.
37. Piotr Kuś, Igor Jerković, Martina Jakovljević, Stela Jokić, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, **152**, 128-136 (2018) doi.org/10.1016/j.jpba.2018.01.046.
38. Juliana F. Soares, Giovani L. Zabot, Marcus V. Tres, Felipe C. Lunelli, Vera M. Rodrigues, Maria T. Friedrichc, Carlos A. Pazinatto, Denise Bilibio, Marcio A. Mazutti, Naira Carniel, Wagner L. Priamo, The Journal of Supercritical Fluids, **117**, 270-278 (2016) doi.org/10.1016/j.supflu.2016.07.005.
39. Stéphanie Dudonné, Pascal Poupard, Philippe Coutière, Marion Woillez, Tristan Richard, Jean-Michel Mérillon, Xavier Vitrac, Journal of Agricultural and Food Chemistry, **59**, 4527-36 (2011).
40. Igor Jerković, Marina Rajić, Krunoslav Aladić, MateBilić, Senka Vidović, The Journal of Supercritical Fluids, **123**, 50-57 (2017).
41.

## References


1. B. M. Zuzuk, R. V. Kutsik, A. T. Nedostup, Provisor, **15**, **16**, **17**, 16-18; 27-29; 31-36 (2005).
2. O. E. Orazov. Avtoref. dis. kand. biol. nauk, Institute of Biology, Ufa, 1998. 20 p.
3. T. M. Dementieva, N. Y. Yakusheva, E. V. Kompantseva, Far Eastern Medical Journal, 97-100 (2018).
4. S. Mixon, V. I. Roshchin, V. Martti, Actual problems of forest complex, **56**, 125-129 (2020).
5. O. P. Pevnev, A. A. Shchegolev, Russian forests and management in them, **2**, 53, 59-61 (2015).
6. I. N. Zubov, S. B. Selyanina, N. A. Kutakova, N. V. Selivanova, Chemistry of plant raw materials, **2**, 145-151 (2019).
7. M. D. Koshelev, V. I. Roshchin, Forests of Russia: politics, industry, science, education. Proceedings of the IV scientific and technical conference (St. Petersburg, Russia, May 22-25, 2019).
8. A. Blazhey, L. Shutyi, Phenolic compounds of plant origin, Mir, Moscow, 1977, 240 p.
9. Russian Federation patent 2691479 (2019).
10. V. A. Kurkin, V. V. Poroykov, Sovremennye Problems of Science and Education, **2**, 517 (2015).
11. Copyright certificate of the USSR 986380 (1983).
12. A. V. Safina, G. R. Arslanova, N. F. Timerbaev, D. F. Ziatdinov, Woodworking Industry, **4**, 46-49 (2016).
13. E. V. Lomako, N. A. Kuzmicheva, Vestnik pharmacii, **3**, 42-49 (2014).
14. Dementieva, T. M. Candidate of Pharmacy, Volgograd State Med. University, Pyatigorsk 2016. 154 p.
15. Patent of the Russian Federation 2404238 (2010).
16. I. Y. Lobanova, V. F. Turetskova, Y. F. Zverev, O. S. Talalaeva, Fundamental Research. **9**, 2, 308-312 (2012).
17. Russian Federation patent 2655343 (2018).
18. Russian Federation patent 2322501 (2008).
19. Russian Federation patent 2029559 (1995).
20. I. I. Terninko, Z. B. Sakipova, L. N. Bulletin of KazNMU, **5**, 11, 162-165 (2014).
21. E. V. Stepanova, autorref. diss. ... candidate of chemical sciences: 02.00.03, Tomsk, 2014, 23 p.
22. H. M. Faustova,: autoref. dis.... candidate of chemical sciences: 05.21.03, St. Petersburg, 2005, 30 p.
23. A. A. Petruk, Plant World of Asian Russia, 1, 72-76 (2012).
24. A. M. Martynov, E. V. Chuparina, Sib. med. Zhurn, **2**, 118-120 (2015).
25. O. M. Konyukhova, M. A. Bakhtin, A. V. Kanarsky, Herald of Technological University, **16**, 130-132 (2016).
26. V. A. Kurkin, Actual problems of human ecology: abstracts of the VIII All-Russian Conf, (2002) 55 p.
27. V. I. Yagodin. L.: LSU, (1981), 244 p.
28. B. Meier, R. Julkunen-Tiitto, J. Tahvanainen, O. Sticher, Journal of Chromatography A., **442**, 175-186 (1988).
29. R. L. Lindroth, P. A. Koss, // J Chem Ecol, **22**, 765-771. (1996).
30. E. V. Matveenko, N. A. Velichko, S. V. Ushanov, E. N. Ayoshina // Proceedings of the international extramural scientific conference 'Problems of Modern Agrarian Science'. - Krasnoyarsk, 169-174, (2015).
31. Patent of the Russian Federation 2649082 (2018)
32. Gertrud E. Morlock, Journal of Chromatography A, **1490**, 201-211. (2017) doi.org/10.1016/j.chroma.2017.02.019
33. JosipMastelić, Volatile compounds from leaf-buds of Populus nigra L. (Salicaceae), Phytochemistry, **1**, 63, 109-113 (2003).
34. Jenni Tienaho, Dhanik Reshamwala, Tytti Sarjala, Petri Kilpeläinen, Jaana Liimatainen, Jinze Dou, Anneli Viherä-Aarnio, Riikka Linnakoski, Varpu Marjomäki, Tuula Jyske, Front. Bioeng. Biotechnol, **9** (2021) doi.org/10.3389/fbioe.2021.797939.
35. Jürgenliemk**,** Petereit, F., Nahrstedt, A., Die Pharmazie - An International Journal of Pharmaceutical Sciences., **3**, 62, 231-234 (2007)doi.org/10.1691/ph.2007.3.6577.
36. Freischmidt, A. Untergehrer, M. Ziegler, J. Knuth , S. Okpanyi, S. Müller , J. Kelber, O . Weiser, D. Jürgenliemk, G., Die Pharmazie - An International Journal of Pharmaceutical Sciences, **9**, 70, 565-568 (2015) doi.org/10.1691/ph.2015.5555.
37. Piotr Kuś, Igor Jerković, Martina Jakovljević, Stela Jokić, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, **152**, 128-136 (2018) doi.org/10.1016/j.jpba.2018.01.046.
38. Juliana F. Soares, Giovani L. Zabot, Marcus V. Tres, Felipe C. Lunelli, Vera M. Rodrigues, Maria T. Friedrichc, Carlos A. Pazinatto, Denise Bilibio, Marcio A. Mazutti, Naira Carniel, Wagner L. Priamo, The Journal of Supercritical Fluids, **117**, 270-278 (2016) doi.org/10.1016/j.supflu.2016.07.005.
39. Stéphanie Dudonné, Pascal Poupard, Philippe Coutière, Marion Woillez, Tristan Richard, Jean-Michel Mérillon, Xavier Vitrac,Journal of Agricultural and Food Chemistry, **59**, 4527-36 (2011).
40. Igor Jerković, Marina Rajić, Krunoslav Aladić, MateBilić, Senka Vidović, The Journal of Supercritical Fluids, **123**, 50-57 (2017).



© **К. В. Валеев** – доцент кафедры переработки древесных материалов (ПДМ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, kirval116@mail.ru; **Д. А. Ахметов** – доцент кафедры ПДМ, КНИТУ, pdm_d@list.ru; **Р. Г. Сафин** – профессор кафедры ПДМ, КНИТУ, safin@kstu.ru.

© **K. V. Valeev** – Associate Professor of the department of Wood Materials Processing (WMP), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, kirval116@mail.ru; **D. A. Akhmetova** – Associate Professor of the WMP department, KNRTU, pdm_d@list.ru; **R. G. Safin** – Professor of the WMP department, KNRTU, safin@kstu.ru.

УДК 628.32 DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_95

**Е. Ю. Ермилова, А. О. Тимофеев, К. А. Учителев**

# ВЛИЯНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КУВШИННЫХ ФИЛЬТРОВ НА СОДЕРЖАНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДОПРОВОДНОЙ ВОДЫ

*Ключевые слова: водоподготовка, водопроводная вода, кувшинные фильтры, ионы железа, спектрофотометр.*

*Проблема качества питьевой воды была и остается одной из главных проблем не только в России, но и во всем мире в целом. При этом, стоит отметить, что реконструкция и модернизация существующих на сегодняшний день водоочистных сооружений, строительство новых с применением эффективных современных способов водоподготовки, улучшает эффективность и производительность сооружений водоочистки. Вместе с тем, изношенность городских сетей водоснабжения приводит к повторному загрязнению водопроводной воды, что приводят к необходимости использования бытовых водоочистных установок. Наиболее распространенными на сегодняшний день способами доочистки водопроводной воды является использование бытовых фильтров кувшинного типа. Вместе с тем, большое разнообразие торговых марок ставит покупателя перед необходимостью выбора и сравнительного анализа используемых товаров. Наиболее часто кувшинные фильтры используются для доочистки водопроводной воды от остаточного хлора, ионов кальция, магния, а также железа. Последние поступают в воды в результате ее транспортирования по изношенным трубопроводным сетям водоснабжения города. Для исследований были выбраны наиболее распространенные торговые марки кувшинных фильтров. Испытания проводились на образцах проб водопроводной воды, отобранной в различных регионах г. Казани. Определение содержания железа в исходной и очищенной в кувшинных фильтрах воде определялось фотокалориметрическим способом по методике, описанной в ГОСТе 4011-72. Результаты эксперимента позволили установить, что эффективность очистки зависит от типа используемого фильтра кувшинного типа. При этом, показано, что для обоих фильтров достигается снижение содержание железа на 35-70%.*

**E. Yu. Ermilova, A. O. Timofeev, K. A. Uchitelev**

# USING JUG FILTERS EFFECT ON IRON ION CONTENT IN TAP WATER PURIFICATION

*Keywords: water treatment, tap water, pitcher filters, iron ions, spectrophotometer.*

*The problem of drinking water quality has been and remains one of the main problems not only in Russia, but also throughout the world. At the same time, it is worth noting that the reconstruction and modernization of existing water treatment facilities, the construction of new ones using effective modern water treatment methods, improves the efficiency and productivity of water treatment facilities. At the same time, the deterioration of urban water supply networks leads to repeated contamination of tap water, which leads to the need to use household water treatment plants. The most common methods of additional purification of tap water today are the use of household jug-type filters. At the same time, a wide variety of brands puts the buyer before the need to select and comparatively analyze the products used. Most often, jug filters are used for additional purification of tap water from residual chlorine, calcium ions, magnesium, and iron. The latter enter the water as a result of its transportation through worn-out city water supply pipelines. The most common brands of jug filters were selected for research. The tests were carried out on samples of tap water taken in various regions of Kazan. The iron content in the initial water and water purified in pitcher filters was determined by photocalorimetry using the method described in GOST 4011-72. The results of the experiment allowed us to establish that the cleaning efficiency depends on the type of pitcher filter used. At the same time, it was shown that for both filters, a reduction in iron content of 35-70% is achieved.*

## Введение

В крупных городах, в частности, в Казани, несмотря на улучшение качества питьевой воды и усовершенствование технологии водоподготовки, люди вынуждены использовать домашние фильтры либо заказывать бутилированную воду [1-3]. Это с одной стороны, связано с изношенностью трубопроводной системы водоснабжения [4-5], с другой, с ухудшением экологической обстановки водных источников из-за развития промышленности и ростом промышленных мощностей, где зачастую системы очистки стоков оставляют желать лучшего [6-8].

На сегодняшний день наиболее удобными в использовании являются кувшинные фильтры [1,2]. Простота в использовании, доступность, компактность, невысокая стоимость, делают их наиболее распространенными инструментами для бытовой доочистки водопроводных вод.

В основном фильтры применяются для удаления остаточного хлора, ионов кальция, магния, а также ионов железа [9-10].

Последние поступают в воду при ее транспортировании по ржавым водопроводным сетям [11,12].

При этом, согласно данным исследователей [13-15] повышенное содержание ионов железа в питьевой воде приводит к появлению аллергических заболеваний, заболеваний костно-мышечной и мочеполовой системы, органов пищеварения, системы развитию болезней крови, кожи и подкожной клетчатки.

В связи с этим, целью работы было исследование влияния кувшинных фильтров на изменение содержания ионов железа в водопроводной воде разных регионов г. Казани.

## Материалы и методы исследования

Для исследований были приняты кувшинные фильтры наиболее распространенных торговых марок: «Барьер» и «Аквафор» [16-17].

В качестве образцов исследуемой воды была принята вода из разных районов Казани, представленных в таблице 1.

**Таблица 1 – Места отбора проб исходной воды районов г. Казани**

**Table 1 – Source water sampling locations in Kazan districts**

| № образца | Район Казани | Улица, дом |
|---|---|---|
| 1 | Вахитовский | ул. Зеленая, 1 |
| 2 | Ново-Савиновский | Ул. Ямашева 49 |
| 3 | Советский | Ул.Гастелло 7 |
| 4 | Авиастроительный | Ул. Ударная 19 |
| 5 | Московский | ул. Серова 51/11 |
| 6 | Приволжский | ул. Фучика 14 |
| 7 | Кировский (Залесный) | ул. Красочная |

Пробы отбирались согласно требованиям ГОСТ 311861, ГОСТ 318862, ГОСТ 17.1.5.05.

В домах и квартирах установки очистки водопроводной воды отсутствовали.

Содержание железа в исходной воды и воде после очистки на бытовых фильтрах определялось на спектрофотометре УФ-3000 по методике, описанной в ГОСТе 4011-72.

Для определения количественного содержания железа был построен градуировочный график зависимости содержания железа от оптической плотности раствора по методике, описанной в ГОСТе 4011-72.

## Результаты и обсуждение

Полученные результаты представлены в таблице 2. На основе полученных результатов, было определено, что содержание железа в исходной воде варьировалось в пределах значений 0,24-1,29 мг/л. При этом, стоит отметить, что наибольшее содержание наблюдается для образцов водопроводной воды Ново-Савиновского (1,29 мг/л) и Советского (1,08 мг/л) районов, а наименьшее – 0,24-0,32 мг/л – для образцов Кировского, Авиастроительного и Приволжского районов.

**Таблица 2 – Результаты определения содержания железа до и после очистки на бытовых кувшинных фильтрах**

**Table 2 – Results of iron content determination before and after treatment on household pitcher filters**

| Образец, № | Содержание железа, мг/л | | |
|---|---|---|---|
| | Исходная вода | После очистки на фильтре «Барьер» | После очистки на фильтре «Аквафор» |
| 1 | 0,79 | 0,06 | 0,35 |
| 2 | 1,08 | 0,03 | 0,46 |
| 3 | 1,29 | 0,24 | 0,64 |
| 4 | 0,32 | 0,13 | 0,28 |
| 5 | 0,93 | 0,03 | 0,64 |
| 6 | 0,32 | 0,10 | 0,24 |
| 7 | 0,24 | 0,10 | 0,21 |

Как видно на рис. 1 использование обоих типов фильтров позволяет снизить содержание железа в исходной водопроводной воде.

Использование фильтра Барьер снижает содержание железа на 57-98%, а фильтра Аквафор – на 15-55% по сравнению с исходной водой.

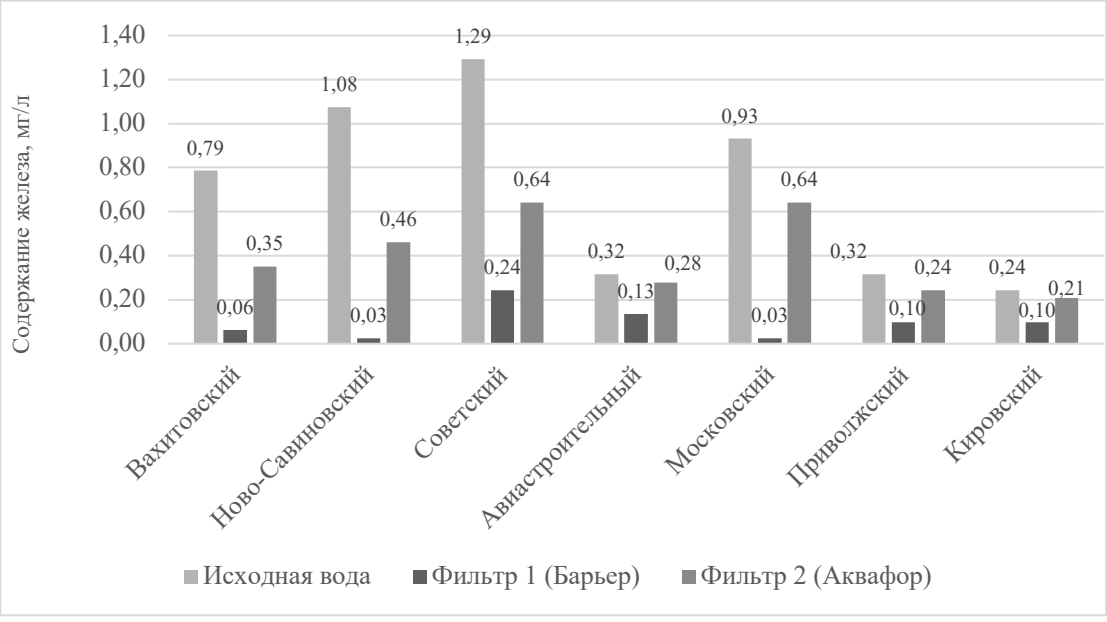



**Рис. 1 – Изменение содержания железа до и после очистки на бытовых кувшинных фильтрах**

**Fig. 1 – Variation of iron content before and after treatment on household pitcher filters**

## Заключение

В результате испытаний было установлено:

1. Эффект очистки водопроводной воды от ионов железа зависит от типа используемого фильтра.

2. Использование обоих фильтров позволяет снизить содержание железа после очистки исходной воды в среднем на 35-70%.

3. При этом, применение фильтра Барьер снижает содержание железа в среднем на 79%, а фильтра Аквафор – на 35%.

Таким образом, можно с уверенностью заключить, что заявленная производителями эффективность работы кувшинных фильтров по отношению к удалению ионов железа, была подтверждена экспериментальными данными на основе образцов водопроводной воды различных районов г. Казани.

## Литература


1. Р.Х. Мусин, Н.А. Курлянов, З.Г. Файзрахманова, Р. З. Мусина, *Георесурсы*, 3(58), 9-16 (2014).
2. Е.А. Васильева, А.С. Медведева, *Тинчуринские чтения - 2023 "Энергетика и цифровая трансформация": Материалы Международной молодежной научной конференции*. В 3-х томах, Казань, 26–28 апреля 2023 года / Под общей редакцией Э.Ю. Абдуллазянова. Том 2. Казань: Казанский государственный энергетический университет, 2023, С. 239-242.
3. А.В. Бусарев, И.Г. Шешегова, Е.Н. Сундукова, Г.Р. Гарифьянова, *Известия КГАСУ*, 4(38), 320-326 (2016).
4. С.Н. Медведева, А.Ю. Власова, Р.Р. Вилданов, *Известия КГАСУ*, 1(67), 157-167 (2024).
5. А. Р. Галимова, С. В. Новикова, В. С. Валиев. *Наука, образование, производство в решении экологических проблем (Экология-2019): Материалы XV Международной научно-технической конференции*, Уфа, 15 мая 2019 года. Уфа: ГОУ ВПО "Уфимский государственный авиационный технический университет", 2019, С. 185-194.
6. В.О. Корунова, *Электронный экономический вестник Татарстана,* 3, 36-42 (2020).
7. С.Д. Борисова, Л.К. Говоркова, Э.П. Александрова, Е.Ю. Матылицкая. *Наука, образование, производство в решении экологических проблем (экология-2018): Материалы XIV Международной научно-технической конференции*: в 2 томах, Уфа, 30–31 марта 2018 года. Том I. Уфа: ГОУ ВПО "Уфимский государственный авиационный технический университет", 124-130 (2018).
8. Р.К. Табаева. *Актуальные проблемы строительства, ЖКХ и техносферной безопасности: Материалы VIII Всероссийской (с Международным участием) научно-технической конференции молодых исследователей*, Волгоград, 19–24 апреля 2021 года. – Волгоград: Волгоградский государственный технический университет, 274-276 (2021).
9. А.В. Бусарев, И.Г. Шешегова, А.Е. Исмагилова, *Строительные конструкции, здания и сооружения,* 1(2), 32-41 (2023).
10. А.В. Бусарев, Р.Н. Абитов, А.С. Селюгин, Л.А. Бахметова, *Известия КГАСУ*, 2(48), 204-210 (2019).
11. А.П. Андрианов, В.А. Чухин*, Вода и экология: проблемы и решения*, 3(67), 18-34 (2016).
12. Р.Н. Абитов, А.С. Селюгин, А.Х. Низамова, *Энергосбережение и водоподготовка*, 5(139), 9-14 (2022).
13. Н.А. Егорова, Н.В. Канатникова, *Гигиена и санитария*, 99, 4, 412-417 (2020).
14. Н.А. Егорова, Н.В. Канатникова, *Гигиена и санитария*, 99, 5, 504-508 (2020)
15. В.М. Боев, Д.А. Кряжев, Т.В. Боева [и др.] *Оренбургский медицинский вестник*, 12, 1(45), 43-50 (2024).
16. Г.В. Веселов. *Актуальные проблемы теоретической, экспериментальной, клинической медицины и фармации*: материалы 52-й ежегодной Всероссийской конференции студентов и молодых ученых, посвященной 90-летию доктора медицинских наук, профессора, заслуженного деятеля науки РФ Павла Васильевича Дунаева, Тюмень, 12 апреля 2018 года. Тюмень: РИЦ "Айвекс", 2018. С. 224-225.
17. Д.Ю. Ивлева, Д.Р. Шакиров, Д.А. Горбатенко [и др.], Молодежь и наука, 2, 101 (2018).


## References


1. R.KH. Musin, N.A. Kurlyanov, Z.G. Faizrakhmanova, R.Z. Musina, *Georesursy*, 3(58), 9-16 (2014).
2. E.A. Vasilieva, A.S. Medvedeva, *Tinchurin Readings - 2023 Energy and Digital Transformation: Proceedings of the International Youth Scientific Conference*. In 3 volumes, Kazan, 26-28 April 2023 / Under the general editorship of E.Y. Abdullazyanov. Volume 2. Kazan: Kazan State Power Engineering University, 2023, P. 239-242.
3. A.V. Busarev, I.G. Sheshegova, E.N. Sundukova, G.R. Garifianova, *Izvestiya KGASU*, 4(38), 320-326 (2016).
4. S.N. Medvedeva, A.Yu. Vlasova, R.R. Vildanov, *Izvestiya KGASU*, 1(67), 157-167 (2024).
5. A. R. Galimova, S. V. Novikova, V. S. Valiev. *Science, education, production in solving environmental problems (Ecology-2019): Proceedings of the XV International Scientific and Technical Conference*, Ufa, 15 May 2019. Ufa: GOU VPO ‘Ufa State Aviation Technical University’, 2019, P. 185-194.
6. V.O. Korunova, *Electronic economic bulletin of Tatarstan*, 3, 36-42 (2020).
7. S.D. Borisova, L.K. Govorkova, E.P. Aleksandrova, E.Y. Matylitskaya. *Science, education, production in solving environmental problems (Ecology-2018): Proceedings of the XIV International Scientific and Technical Conference*: in 2 volumes, Ufa, 30-31 March 2018. Volume I. Ufa: GOU VPO ‘Ufa State Aviation Technical University’, 124-130 (2018).
8. R.K. Tabayeva. *Actual problems of construction, housing and communal services and technosphere safety: Proceedings of VIII All-Russian (with International participation) scientific and technical conference of young researchers*, Volgograd, 19-24 April 2021. - Volgograd: Volgograd State Technical University, 274-276 (2021).
9. A.V. Busarev, I.G. Sheshegova, A.E. Ismagilova, *Stroitelnye konstruktsii, building and structures,* 1(2), 32-41 (2023).
10. A.V. Busarev, R.N. Abitov, A.S. Selyugin, L.A. Bakhmetova, *Izvestiya KGASU*, 2(48), 204-210 (2019).
11. A.P. Andrianov, V.A. Chukhin*, Water and ecology: problems and solutions*, 3(67), 18-34 (2016).
12. R.N. Abitov, A.S. Selyugin, A.H. Nizamova, *Energy saving and water treatment*, 5(139), 9-14 (2022).
13. N.A. Egorova, N.V. Kanatnikova, *Hygiene and sanitation*, 99, 4, 412-417 (2020).
14. N.A. Egorova, N.V. Kanatnikova, *Hygiene and Sanitation*, 99, 5, 504-508 (2020)
15. V.M. Boev, D.A. Kryazhev, T.V. Boeva [et al] *Orenburg Medical Bulletin*, 12, 1(45), 43-50 (2024).
16. G.V. Veselov. *Actual problems of theoretical, experimental, clinical medicine and pharmacy*: proceedings of the 52nd annual All-Russian conference of students and young scientists dedicated to the 90th anniversary of Doctor of Medical Sciences, Professor, Honoured Scientist of the Russian Federation Pavel Vasilievich Dunaev, Tyumen, 12 April 2018. Tyumen: RIC ‘Iveks’, 2018. P. 224-225.
17. D.Y. Ivleva, D.R. Shakirov, D.A. Gorbatenko [et al], *Youth and Science*, 2, 101 (2018).



**© Е. Ю. Ермилова –** канд. техн. наук, доцент каф. «Водоснабжение и водоотведение», Казанский государственный архитектурно-строительный университет (КГАСУ), Казань, Россия**,** lizabeta_91@list.ru; **А. О. Тимофеев –** студент 4-го курса КГАСУ; **К. А. Учителев –** студент 4 курса КГАСУ.

**© E. Yu. Ermilova** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, Department of Water Supply and Drainage, Kazan State University of Architecture and Civil Engineering (KSUACE), Kazan, Russia, lizabeta_91@list.ru; **A. O. Timofeev** - 4th year student of KSUACE; **K. A. Uchitelev** - 4th year student of KSUAE.

УДК 661.183.2 DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_98

**Д. С. Плахина, Н. И. Богданович, З. А. Канарская, А. В. Канарский**

# АКТИВНЫЕ УГЛИ ИЗ СОЛОМЫ МАСЛЕНИЧНЫХ КУЛЬТУР

*Ключевые слова: солома, активный уголь, пиролиз, изотермы адсорбции, удельная поверхность.*

*Производство масленичных культур сопряжено с рядом проблем, в частности, с утилизацией вторичных ресурсов переработки соломы, шелухи, жмыха, остатков от прессования семян. Переработка соломы - это не только актуальная проблема, но и возможность для достижения устойчивого развития в аграрном секторе. Существует несколько способов переработки соломы: компостирование, силосование, изготовление топливных брикетов. Также российские ученые разработали технологии, позволяющие перерабатывать солому в удобрения, строительные материалы, бумагу и аналоги стекла. Еще один из способов переработки отходов – пиролиз. Пиролиз представляет собой метод термического разложения полимерных материалов или органических веществ под действием температуры в отсутствии окислительной среды. Известно, что активированный уголь, полученный из соломы масленичных культур применяется для очистки воды и газовых сред, в пищевой и фармацевтической промышленности, также находит применение в косметической индустрии для создания очищающих и детоксицирующих средств. В сельском хозяйстве его используют для улучшения почвы и уменьшения загрязнения водоёмов от химических удобрений. Цель работы заключалась в разработке технологических основ пиролиза отходов сельскохозяйственных культур с получением активных углей в режиме термохимической активации (ТХА) гидроксидом натрия (NaOH), а также был проведен анализ пористой структуры и адсорбционных свойств синтезируемых активных углей. Изучение характеристик пористой структуры проводилось методом низкотемпературной адсорбции азота (77 К). В результате исследования получены данные о пористой структуре полученных активных углей и сделаны соответствующие выводы.*

**D. S. Plakhina, N. I. Bogdanovich, Z. A. Kanarskaya, A. V. Kanarskii**

# ACTIVE COALS FROM OILSEED STRAW

*Keywords: straw, active carbon, pyrolysis, adsorption isotherms, specific surface area.*

*The production of oil crops is associated with a number of problems, in particular, with the utilization of secondary resources of processing straw, husk, cake, residues from pressing seeds. Straw processing is not only a pressing problem, but also an opportunity to achieve sustainable development in the agricultural sector. There are several ways to process straw: composting, silage, making fuel briquettes. Russian scientists have also developed technologies that allow processing straw into fertilizers, construction materials, paper and glass analogues. Pyrolysis is another way of recycling waste. Pyrolysis is a method of thermal decomposition of polymeric materials or organic substances under the influence of temperature in the absence of an oxidizing environment. It is known that activated carbon obtained from oilseed straw is used for purification of water and gas media, in food and pharmaceutical industries, it is also used in the cosmetics industry to create cleansing and detoxifying products. In agriculture it is used to improve soil and reduce pollution of water bodies from chemical fertilizers. The aim of the work was to develop a technological basis for the pyrolysis of agricultural crop waste with the production of active carbons in the thermochemical activation (TCA) mode with sodium hydroxide (NaOH), and the porous structure and adsorption properties of the synthesized active carbons were analyzed. The porous structure characteristics were studied by low temperature nitrogen adsorption method (77 K). As a result of the study, data on the porous structure of the obtained active carbons were obtained and conclusions on the work were drawn.*

## Введение

Активные угли являются неотъемлемыми компонентами многих промышленных процессов и имеют широкий спектр применений. Их высокая поверхностная активность и способность к адсорбции делают их эффективными адсорбентами, катализаторами и фильтрующими материалами [1-5].

Имеются различные варианты переработки соломы и шелухи на ценные продукты, такие как топливные брикеты, биогаз, корма для животноводства, удобрения в виде компоста, а также получение кремниевого соединения, используемого в качестве сорбентов и композиционных материалов.

В данном исследовании мы рассмотрим перспективное направление получения активных углей (АУ) из соломы масленичных культур. Солома, как один из наиболее доступных и обновляемых растительных материалов, представляет собой привлекательный источник сырья для производства АУ [6-15].

Активированный уголь – высокопористый углеродный адсорбент, с развитой внутренней поверхностью (от 500 до 2000 $м^2/г$), который получают из углеродосодержащих материалов органического происхождения. Активные угли (АУ) - гидрофобные адсорбенты, эффективно поглощающие органические и синтетические токсины из различных сред, в том числе почвенной. Для них характерны универсальность сорбционных свойств, высокая поглотительная способность, избирательность сорбции органических токсинов, удобная препаративная форма (зерно, порошок) и гидрофобность [8].

Результаты исследования могут иметь важное практическое значение для развития экологически чистых и эффективных методов очистки окружающей среды. Переход к использованию растительных источников сырья для производства активных углей может снизить негативное воздействие на окружающую среду и способствовать устойчивому развитию.

## Материалы и методы исследования

В качестве исходного сырья использовали солому масленичных культур: горчицы белой (г.б), горчицы черной (г.ч), горчицы сарептской (г.с), рапса, редьки, предоставленную сотрудниками ГНУ «ВНИИ рапса Россельхозакадемии», г. Липецк.

Цвет соломы золотисто-желтый или светло-коричневый, в зависимости от стадии высушивания. Она состоит из длинных стеблей, которые могут быть гладкими или немного шероховатыми. Стебли могут достигать высоты до 1,5-2 метров. Для сухой соломы характерен растительный запах. Солома масленичных культур отличается высокой прочностью, жесткостью и трудно поддается измельчению.

Химический состав отходов (солома, шелуха, жмых от семян) масленичных культур очень сложен и до сих пор полностью не изучен. Солома содержит всего около 15 % воды и примерно на 85 % состоит из органического вещества. Отходы классифицируются как лигноцеллюлозная биомасса, которая в основном состоит из целлюлозы (23,8–54,6 мас.%), гемицеллюлозы (11,9–29,8 мас.%) и лигнина (12,7–37,3 мас.%), что позволяет рассматривать ее как перспективное сырье для получения АУ [16].

Были проведены исследования свойств активных углей, полученных в результате термохимической активации угля из соломы при различных дозировках гидроксида натрия, а именно 150, 175 и 200% к а.с.с. Температура предпиролиза при этом фиксировалась на уровне 500 ºС, температура термохимической активации равнялась 650 ºС и 700 ºС. Полученный уголь отмывали от натриевых солей. Отмытый уголь высушивали и анализировали.

Важно отметить, что удельная поверхность активированных углей может изменяться в зависимости от способа и степени их активации, а также от типа исходного сырья, которое используется в процессе их получения.

Для практической реализации методики наиболее широко используются сорбционные волюметрические (измерение объёма) анализаторы, основанные на методе низкотемпературной адсорбции азота [17]. Суть метода состоит в анализе сорбции газа твердым телом при постоянной криогенной температуре и постепенном повышении давления. Образец исследуемого вещества предварительно очищается путем нагрева в условиях вакуума либо путем продувки в динамической газовой атмосфере. После очистки в ячейку с образцом подается небольшое количество газа-адсорбата, молекулы которого адсорбируются на внутренней поверхности образца, постепенно образуя монослой. По количеству газа, ушедшего на образование монослоя, зная поперечное сечение его молекул и массу образца, можно судить о величине удельной поверхности этого материала.

Характеристики полученных активных углей определяли адсорбцией азота при 77 К с использованием системы ускоренного измерения площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Джорджия, США) - прибор, который позволяет анализировать микропористую структуру.

Определение йодного числа ($A_{I2}$) проводили по ГОСТ 33618-2015 [18]. Для установления осветляющей способности по метиленовому голубому ($A_{МГ}$) использовали ГОСТ 4453-74 [19] при условии, что объем раствора индикатора, взятый для обработки активированным углем, составлял 50 мл вместо 25.

## Обсуждение результатов

Все полученные изотермы адсорбции (рис. 1-5) для полученных образцов соответствуют классификации ИЮПАК и относятся к I типу. Этот тип классификации характерен для микропористых твердых тел, которые имеют преобладающие щелевидные поры, развитую микропористую систему и относительно невысокий объем пор других размеров.

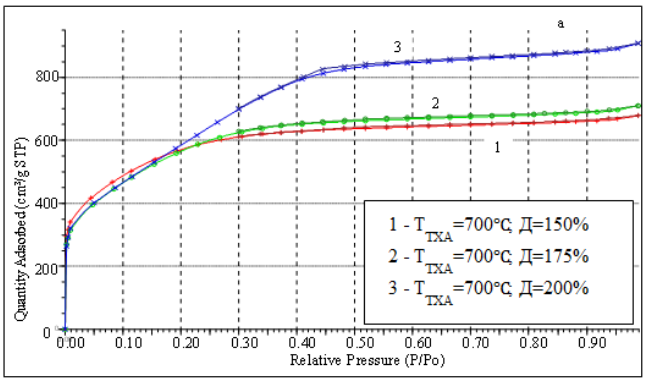



**Рис. 1 – Изотермы адсорбции активных углей из соломы горчицы черной**

**Fig. 1 – Adsorption isotherms of active carbons from black mustard straw**

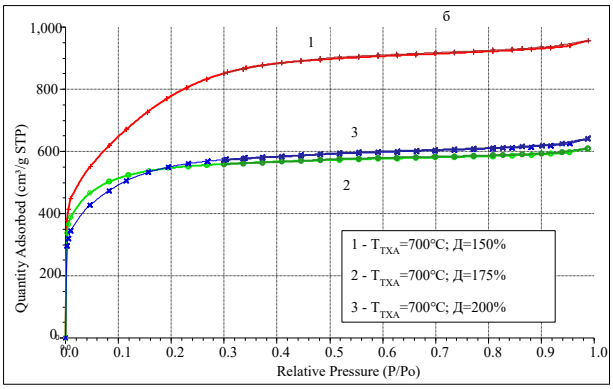



**Рис. 2 – Изотермы адсорбции активных углей из соломы горчицы белой**

**Fig. 2 – Adsorption isotherms of active carbons from white mustard straw**

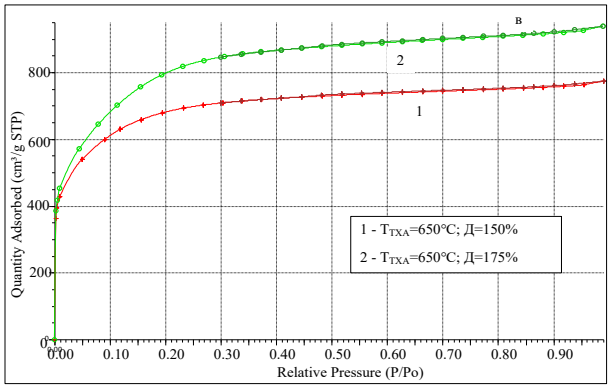



**Рис. 3 – Изотермы адсорбции активных углей из соломы горчицы сарептской**

**Fig. 3 – Adsorption isotherms of active carbons from sareptskaya mustard straw**

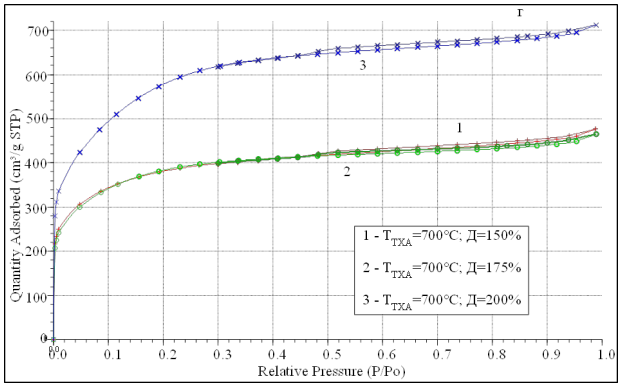



**Рис. 4 – Изотермы адсорбции активных углей из соломы рапса**

**Fig. 4 – Adsorption isotherms of active carbons from rape straw**

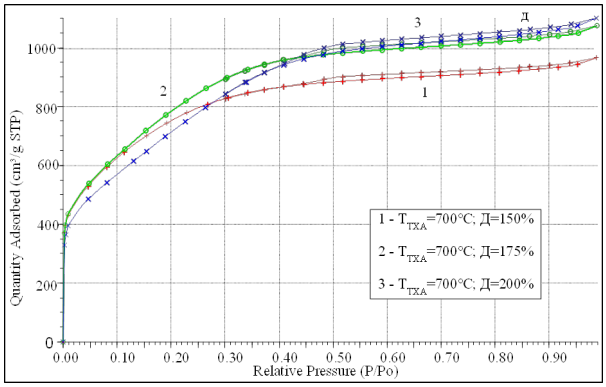



**Рис. 5 – Изотермы адсорбции активных углей из соломы редьки**

**Fig. 5 – Adsorption isotherms of active carbons from radish straw**

Изотермы адсорбции азота использовались для расчета параметров пористой структуры (таблица 1). Удельная поверхность образцов рассчитывалась по методу Brunauer–Emmett–Teller ($S_{уд}$, BET). Наиболее удобной формой уравнения BET для его приложения к экспериментальным данным является:

$$S_{уд} = \frac{1}{(a(P_0/P) - 1)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C}(P/P_0),$$

где P – давление газа; $P_0$ – давление его насыщенных паров; a – адсорбция, моль/г; $a_m$ – удельная емкость монослоя, нсм$^3$/г; C – константа BET, характеризующая взаимодействие адсорбент–адсорбат.

**Таблица 1 – Объем пор АУ**

**Table 1 – Active coals (AC) pore volume**

| Образец | Объем пор, см$^3$/г | | |
|---|---|---|---|
| | Общий, BET | Микропо, BET | Мезопор, BJH |
| Горчица черная 150% | 1,05 | 0,78 | 0,15 |
| Горчица черная 175% | 1,09 | 0,75 | 0,19 |
| Горчица черная 200% | 1,40 | 0,75 | 0,53 |
| Горчица белая 150% | 1,48 | 1,04 | 0,25 |
| Горчица белая 175% | 0,94 | 0,81 | 0,11 |
| Горчица белая 200% | 0,99 | 0,78 | 0,14 |
| Горчица сарептская 150% | 1,20 | 0,98 | 0,14 |
| Горчица сарептская 200% | 1,45 | 1,09 | 0,32 |
| Рапс 150% | 0,74 | 0,55 | 0,17 |
| Рапс 175% | 0,72 | 0,54 | 0,14 |
| Рапс 200% | 1,10 | 0,79 | 0,21 |
| Редька 150% | 1,49 | 0,99 | 0,32 |
| Редька175% | 1,66 | 1,01 | 0,43 |
| Редька 200% | 1,70 | 0,95 | 0,64 |

Средняя полуширина микропор оценивалась методом Horvath-Kawazoe. Она изменяется в интервале от 1,15 до 1,18 нм (таблица 2).

Объем мезопор (размер 1,6-50 нм) определяли методом Barrett-Joyner-Halenda ($V_{мез.}$, BJH):

$$V_{pn} = \left(\frac{r_{p^2}}{r_{m^2+\frac{\Delta t_2}{2}}}\right)^2 \cdot \left(\Delta V_n - V_{\Delta t_n} \sum_{j=1}^{n-1} A_{C_j}\right),$$

где $r_p$- радиус крупных пор; $r_m$ - радиус капиллярных каналов; A*cj*–площадь уже опорожненных пор, из которых физически адсорбированный газ десорбировался; $\Delta t_n$ – изменение толщины слоя; сумма в уравнении – это суммарная средняя площадь опорожнившихся за счет десорбции пор.

Активные угли с большим количеством микропор обладают наиболее развитой удельной поверхностью. Микропоры имеют высокое отношение удельной поверхности к объему, что делает их наиболее значимыми для общей удельной поверхности АУ. Объем микропор ($V_{мик.}$) определяли несколькими методами: Horvath- Kawazoe, Дубинина–Радушкевича (Д-Р), Brunauer–Emmett–Teller (BET). По всем расчетным методам объем микропор оказался аналогичен.

Уравнение Д-Р послужило основой для разделения микропор на собственно микропоры и более крупные супермикропоры. Уравнение имеет следующий вид:

$$W = W_{01}\exp\left[-(A/\beta E_{01})^2\right] + W_{02}\left[-(A/\beta E_{02})^2\right],$$

где W - текущая величина адсорбции, выраженная через объем жидкости $см^3/г$; $W_0$- предельный объем адсорбционного пространства $см^3/г$;β - коэффициент подобия, выражающий отношение характеристических энергий адсорбции стандартного и рассматриваемого паров; А – мольная работа адсорбции, кДж/моль (параметр, характеризующий размер микропор); $E_0$ - характеристическая энергия адсорбции стандартного пара.

**Таблица 2 – Средняя полуширина микропор и удельная поверхность АУ**

**Table 2 – Average micropore half-width and specific surface area of AC**

| Образец | Средняя полуширина микропор, нм | Удельная поверхность, $м^2/г$ | |
|---|---|---|---|
| | | Общая, BET | Мезопор, BJH |
| Горчица черная 150% | 1,18 | 1801 | 141 |
| Горчица черная 175% | 1,18 | 1889 | 182 |
| Горчица черная 200% | 1,16 | 2245 | 626 |
| Горчица белая 150% | 1,16 | 2681 | 243 |
| Горчица белая 175% | 1,15 | 1705 | 77,9 |
| Горчица белая 200% | 1,17 | 1772 | 106 |
| Горчица сарептская 150% | 1,15 | 2181 | 125 |
| Горчица сарептская 200% | 1,18 | 2492 | 185 |
| Рапс 150% | 1,15 | 1150 | 149 |
| Рапс 175% | 1,16 | 1239 | 103 |
| Рапс 200% | 1,15 | 1933 | 183 |
| Редька 150% | 1,18 | 2489 | 323 |
| Редька175% | 1,18 | 2467 | 462 |
| Редька 200% | 1,17 | 2677 | 728 |

В таблице 3 представлены результаты исследования адсорбционных свойств полученных активных углей.

Адсорбционную способность угля по метиленовому голубому ($А_{мг}$) определяли по формуле:

$$A_{мг} = \frac{(C_1 - C_2 \cdot k) \cdot 0{,}050}{m},$$

где $С_1$ – концентрация исходного раствора, мг/л; $С_2$ – концентрация раствора после обработки углем, мг/л;k– коэффициент разбавления раствора, взятого для анализа после контактирования с углем; m – масса навески угля, г;0,050 – объем раствора МГ, взятого для анализа, л.

Адсорбционная активность по йоду($А_{J2}$), %, определялась по формуле:

$$A_{J2} = \frac{(V_1 \cdot V) \cdot 0{,}0127 \cdot 50 \cdot 100}{10 \cdot m},$$

где $V_1$ – объем 0,1 н раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование 10 мл раствора йода, мл; V – объем 0,1 н раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование 10 мл раствора йода после обработки угля, мл; 0,0127 – масса йода, соответствующая 1 мл 0,1 н раствора тиосульфата натрия, г; 50 – объем йода, мл; m – масса навески угля, г.

**Таблица 3 – Адсорбционная активность АУ по йоду и МГ**

**Table 3 – Iodine and MG adsorption activity of AC**

| Код | Т пиролиза, ºС | Дозировка NaOH, % | $А_{мг}$, мг/л | $А_{J2}$,% |
|---|---|---|---|---|
| Г.ч. | 700 | 150 | 855 | 236 |
| Г.ч. | 700 | 175 | 770 | 234 |
| Г.ч. | 700 | 200 | 897 | 234 |
| Г.б. | 700 | 150 | 1082 | 298 |
| Г.б. | 700 | 175 | 832 | 299 |
| Г.б. | 700 | 200 | 796 | 215 |
| Г.с. | 650 | 150 | 979 | 273 |
| Г.с. | 650 | 200 | 1044 | 285 |
| Рапс | 700 | 150 | 656 | 185 |
| Рапс | 700 | 175 | 633 | 177 |
| Рапс | 650 | 200 | 857 | 235 |
| Редька | 700 | 150 | 1039 | 295 |
| Редька | 700 | 175 | 1048 | 279 |
| Редька | 700 | 200 | 992 | 261 |

Адсорбционная активность по йоду характеризует преимущественно развитие микропористой структуры активного угля.

Адсорбция метиленового голубого ($А_{мг}$) дает представление об удельной поверхности активного угля, образованной порами с полушириной больше 1,5 нм.

Увеличение дозировки щелочи не оказывает влияния на формирование адсорбционных свойств, следовательно, дозировку можно зафиксировать на самом низком уровне.

Самое высокое значение сорбционной активности по метиленовому голубому составило 1082 мг/г, что коррелирует с самой высокой величиной общей удельной поверхностью 2681 $м^2/г$.

По требованиям ГОСТ4453-74 по метиленовому голубому адсорбционная активность должна составлять не ниже 225 мг/г, у наших углей этот показатель доходит до 1082 мг/г, следовательно, сорбционные свойства в 4-5 раз превосходят промышленно-выпускаемых активных углей в России.

## Выводы

Солома масленичных культур пригодна для получения активных углей, соответствующих действующим нормативным документам.

Характеристики активного угля, полученного из соломы масленичных культур, являются предпосылкой применения данного адсорбента в различных областях промышленности.

## Литература

1. X. Zhang, T. Wang, Z. Wang,X., Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 147, 104807 (2020).

2. Н.В. Кельцев, Основы адсорбционной техники. Химия, Москва, 1984. 592 с.
3. В.М. Мухин, А.В. Тарасов, В.Н. Клушин. Активные угли России. Металлургия, Москва, 2000. 352 с.
4. А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, Р.М. Марутовский, И.Г. Рода, Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении. Химия, Москва, 1983. 288 с.
5. Х. Кинле, Э. Бадер, Активные угли и их промышленное применение. Химия, Ленинград, 1984. 216 с.
6. Е.А. Фарберова, Е.А. Тиньгаева, А.Д. Чучалина, А.Р. Кобелева, А.С. Максимова, Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 61, 3, 51-57 (2018).
7. В.М. Мухин, А.А. Курилкин, Н.Л. Воропаева, В.В. Гурьянов, В.В. Карпачев, К.В. Лексюкова, Успехи в химии и химической технологии, 29, 8, 96 – 98 (2015).
8. В.М. Мухин, Н.Л. Воропаева, В.В. Карпачев, Кормопроизводство, 1, 41(2014).
9. Н.И. Богданович, Н.Л. Воропаева, В.М. Мухин, Ю.Я. Спиридонов, В.В. Карпачев, А.П. Глинушкин, В.Н. Зеленков, К.А. Хвиюзова (Романенко), В сб. Нетрадиционные природные ресурсы, инновационные технологии и продукты. Москва, Белгород, 2018. Т 26. С. 138–151.
10. Ю.Я. Спиридонов, Н.И. Богданович, В.М. Мухин, К.А. Хвиюзова, Ю.С. Корельская, Материалы VIII Международной конференции Физикохимия растительных полимеров, Архангельск, Издательский дом им. В.Н. Булатова САФУ, Архангельск, 2019. С. 292–294.
11. К.А. Хвиюзова, Н.И. Богданович, Н.Л. Воропаева, В.В. Карпачев, Химия растительного сырья, 1, 337–346 (2020).
12. Н.Л. Воропаева, К.А. Романенко, Н.И. Богданович,Ю.С. Корельская, Д.С. Анциферова, В.М. Мухин, Материалы VII Международной конференции Физикохимия растительных полимеров, САФУ, Архангельск, 2017. С.58-61.
13. Н.Л. Воропаева, В.В. Карпачев, В.М. Мухин, Труды международной научно-технической конференции энергообеспечение и энергосбережение в сельском хозяйстве, 4, 354-360 (2014).
14. X. Bai., G. Wang,Y. Sun, Y. Yu, J. Liu, D. Wang, Z. Wang, Bioresour Technol, 267, 38–45 (2018).
15. H. Chen, X. Chen, Y. Qin, J. Wei, H. Liu, Bioresour Technol, 228, 241–249 (2017).
16. Yong K. J., Wu T. Y. Second-generation bioenergy from oilseed crop residues: Recent technologies, techno-economic assessments and policies, Energy Conversion and Management, 2022. Т 267. С. 115869.
17. В.М. Мухин, В.Н. Клушин, Производство и применение углеродных адсорбентов. РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 2012. 308 с.
18. ГОСТ 33618 – 2015. Уголь активированный. Метод определения йодного числа. Межгосударственный стандарт: дата введения 01.04.2017. М.: Стандартинформ,2016. 8 с.
19. ГОСТ 4453–74. Уголь активированный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия: дата введения 01.01.76. М.: Изд-во стандартов, 1993. 21 с.

## References

1. X. Zhang, T. Wang, Z. Wang,X., Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 147, 104807 (2020).
2. N.V. Keltsev, Fundamentals of adsorption technique. Chemistry, Moscow, 1984. 592 p.
3. V.M. Mukhin, A.V. Tarasov, V.N. Klushin. Active coals of Russia. Metallurgy, Moscow, 2000. 352 p.
4. A.M. Koganovsky, N.A. Klimenko, T.M. Levchenko, R.M. Marutovsky, I.G. Roda, Purification and utilisation of waste water in industrial water supply. Chemistry, Moscow, 1983. 288 p.
5. H. Kinle, E. Bader, Active coals and their industrial application. Chemistry, Leningrad, 1984. 216 p.
6. E.A. Farberova, E.A. Tingaeva, A.D. Chuchalina, A.R. Kobeleva, A.S. Maksimova, Izvestiya vysshee obrazovaniya. Chemistry and Chemical Technology, 61, 3, 51-57 (2018).
7. V.M. Mukhin, A.A. Kurilkin, N.L. Voropaeva, V.V. Guryanov, V.V. Karpachev, K.V. Leksyukova, Uspekhi v chemii i khimicheskoy tekhnologii, 29, 8, 96 - 98 (2015).
8. V.M. Mukhin, N.L. Voropaeva, V.V. Karpachev, Kormoproizvodstvo, 1, 41(2014).
9. N.I. Bogdanovich, N.L. Voropaeva, V.M. Mukhin, Yu. Karpachev, A.P. Glinushkin, V.N. Zelenkov, K.A. Khviyuzova (Romanenko), In Proc. Non-traditional natural resources, innovative technologies and products. Moscow, Belgorod, 2018. VOL. 26. PP. 138-151.
10. Y.Y. Spiridonov, N.I. Bogdanovich, V.M. Mukhin, K.A. Khviyuzova, Y.S. Korelskaya, Proceedings of the VIII International Conference Physicochemistry of Plant Polymers, Arkhangelsk, V.N. Bulatov Publishing House. V.N. Bulatov SAFU, Arkhangelsk, 2019. P. 292-294.
11. K.A. Khviyuzova, N.I. Bogdanovich, N.L. Voropaeva, V.V. Karpachev, Chemistry of plant raw materials, 1, 337-346 (2020).
12. N.L. Voropaeva, K.A. Romanenko, N.I. Bogdanovich,Y.S. Korelskaya, D.S. Antsiferova, V.M. Mukhin, Proceedings of the VII International Conference Physicochemistry of Plant Polymers, SAFU, Arkhangelsk, 2017. P.58-61.
13. N.L. Voropaeva, V.V. Karpachev, V.M. Mukhin, Proceedings of the International Scientific and Technical Conference Energy Supply and Energy Saving in Agriculture, 4, 354-360 (2014).
14. X. Bai., G. Wang, Y. Sun, Y. Yu, J. Liu, D. Wang, Z. Wang,Bioresour Technol, 267, 38-45 (2018).
15. H. Chen, X. Chen, Y. Qin, J. Wei, H. Liu, Bioresour Technol, 228, 241-249 (2017).
16. Yong K. J., Wu T. Y. Second-generation bioenergy from oilseed crop residues: Recent technologies, techno-economic assessments and policies, Energy Conversion and Management, 2022. V. 267. P. 115869.
17. V.M. Mukhin, V.N. Klushin, Production and Application of Carbon Adsorbents. D.I. Mendeleev Russian Chemical Technology University, Moscow, 2012. 308 p.
18. GOST 33618 - 2015. Activated carbon. Method for determination of iodine number. Interstate standard: date of introduction 01.04.2017. Moscow: Standardinform,2016. 8 p.
19. GOST 4453-74. Charcoal activated clarifying wood powdery powder. Specifications: date of introduction 01.01.76. M.: Izd-wo standards, 1993. 21 p.

© **Д. С. Плахина** – ведущий технолог, ООО «Архангельский водорослевый комбинат», Архангельск, Россия, plahina.d.s@ab1918.ru; **Н. И. Богданович** – доктор техн. наук, профессор, кафедра Целлюлозно-бумажных и лесохимических производств, Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия, n.bogdanovich@narfu.ru; **З. А. Канарская** – к.т.н., доцент, кафедра Пищевой биотехнологии (ПБТ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, zosya_kanarskaya@mail.ru; **А. В. Канарский** – д.т.н., профессор, кафедра ПБТ, КНИТУ, alb46@mail.ru.

© **D. S. Plakhina** – Leading Technologist, LLC Arkhangelsk Algae Plant, Arkhangelsk, Russia, plahina.d.s@ab1918.ru; **N. I. Bogdanovich** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Department of Pulp, Paper and Wood Chemical Production, Lomonosov Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia, n.bogdanovich@narfu.ru; **Z.A . Kanarskaya** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, Department of Food Bio-Technology (FBT), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, zosya_kanarskaya@mail.ru; **A. V. Kanarsky** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor of the FBT department, KNRTU, alb46@mail.ru.

*УДК 541.135+544.653* *DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_103*

**Е. А. Ермолаева, А. Ф. Дресвянников, М. Е. Колпаков,**
**Ю. Р. Полыгалов**

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ РЕЗОРЦИНА В КОАКСИАЛЬНОМ БЕЗДИАФРАГМЕННОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ

*Ключевые слова: резорцин, щелочная среда, электрохимическая деструкция.*

*Процессы непрямого окисления органических субстратов пероксидом водорода, генерируемым in situ катодным восстановлением кислорода на различных электродах, перспективны при очистке промышленных сточных вод от органических токсикантов. Метод непрямого электрохимического окисления предполагает безопасную очистку загрязненной воды, минуя стадию выделения окислителя в чистом виде, за счет участия активных форм кислородсодержащих соединений в виде интермедиатов $HO^{\bullet}$, $HO_2^{\bullet}$. Под их воздействием и электрического тока разрушаются молекулы ароматических веществ с образованием простых соединений без формирования осадков. Одним из таких соединений является резорцин (1,3-дигидроксибензол), применяемый в медицине, химической промышленности и косметологии. Он проникает в окружающую среду, как часть промышленных отходов. При контакте с кожей или слизистыми оболочками человека может вызывать раздражение, а при длительном воздействии - более серьезные нарушения здоровья: трансформирует структуру гемоглобина, поражает глаза и кожу. В ходе электролиза имеет место постоянное генерирование активных частиц (радикалов) на катоде в щелочном растворе электролита, при этом они активно взаимодействуют с молекулами резорцина и промежуточными продуктами окисления. Уменьшение значений оптической плотности в видимой области спектра указывает на разрушение конъюгированной системы. Согласно литературным данным, окисляясь, резорцин, превращается в промежуточные карбоновые продукты. Превращение молекул подтверждается и данными тонкослойной хроматографии.*

**E. A. Ermolaeva, A. F. Dresvyannikov, M. E. Kolpakov,**
**Yu. R. Polygalov**

# ELECTROCHEMICAL DESTRUCTION OF RESORCINOL IN A COAXIAL DIAPHRAGM-FREE ELECTROLYSER

*Keywords: resorcinol, alkaline medium, electrochemical destruction.*

*The processes of indirect oxidation of organic substrates with hydrogen peroxide generated in situ by cathodic reduction of oxygen on various electrodes are promising in the treatment of industrial wastewater from organic toxicants. The method of indirect electrochemical oxidation involves the safe purification of contaminated water, bypassing the stage of oxidizer release in its pure form, due to the participation of active forms of oxygen-containing compounds in the form of intermediates $HO^{\bullet}$, $HO_2^{\bullet}$. Under their influence and electric current, aromatic molecules are destroyed to form simple compounds without precipitation formation. One of these compounds is resorcinol (1,3-dihydroxybenzene), used in medicine, chemical industry and cosmetology. It penetrates into the environment as part of industrial waste. In contact with human skin or mucous membranes, it can cause irritation, and with prolonged exposure, more serious health problems. During electrolysis, active particles (radicals) are constantly generated at the cathode in an alkaline electrolyte solution, while they actively interact with resorcinol molecules and intermediate oxidation products. A decrease in the optical density values in the visible region of the spectrum indicates the destruction of the conjugated system. According to the literature, when oxidized, resorcinol is converted into intermediate carboxylic products. The transformation of molecules is also confirmed by thin-layer chromatography data.*

## Введение

Резорцин (1,3-дегидроксибензол) - многофункциональное соединение, которое находит широкое применение в медицине, химической промышленности и косметологии.

Сточные воды, содержащие резорцин, представляют серьезную экологическую опасность, поскольку он является токсичным веществом, которое может оказывать негативное воздействие на водные экосистемы и здоровье человека.

При попадании в водоемы резорцин может накапливаться в водных организмах, вызывая нарушения их жизнедеятельности и репродуктивной функции. Он способен вызывать острые и хронические отравления у рыб и других водных обитателей даже при относительно низких концентрациях.

Резорцин обладает способностью к биоаккумуляции в пищевых цепях, что может привести к увеличению его концентрации на каждом трофическом уровне. При контакте с кожей или слизистыми оболочками человека может вызывать раздражение, а при длительном воздействии - более серьезные нарушения здоровья.

Особую опасность представляет способность резорцина к образованию токсичных соединений при взаимодействии с другими веществами в водной среде. При хлорировании воды могут образовываться хлорпроизводные резорцина, обладающие еще более высокой токсичностью.

Для предотвращения загрязнения окружающей среды необходима тщательная очистка промышленных сточных вод от резорцина перед их сбросом. Применяются различные методы очистки,

включая физико-химические и биологические способы обработки стоков.

Для полного удаления органических веществ из промышленных стоков в ряде случае рекомендуется применять перспективные электрохимические окислительные процессы [1-13]. По техническому исполнению эти процессы подразделяют на прямой и непрямой электролиз [13-17].

Прямой электролиз основан на деструкции веществ-загрязнителей прямым окислением на электроде, или их химической реакцией с электрогенерированными частицами, адсорбирующимися на электроде [13-15, 18-20].

При непрямом электролизе разрушение веществ органической природы протекает в объеме раствора реакционно-активными формами сильных окислителей - пероксидом водорода, гидроксид- и гидроксипероксид-радикалами [13-16, 18], генерированными на электроде [14, 15, 21]. Процессы непрямого окисления органических субстратов пероксидом водорода, генерируемым *in situ* катодным восстановлением кислорода на углеграфитовых газодиффузионных электродах, благодаря своей простоте и экологичности, имеют перспективу, как для получения новых соединений (непрямой электросинтез), так и для очистки сточных вод от органических токсикантов (минерализация) [15, 17, 22-26]. Их сущность заключается в электрохимической генерации на катоде пероксида водорода из кислорода – гетерогенная стадия, и в последующих химических реакциях его интермедиатов с органическими субстратами в растворе электролита - гомогенная стадия [3, 15, 17, 22, 23, 27].

В отличие от прямого электрохимического окисления органических субстратов, в котором практически всегда возникают проблемы коррозионной стойкости электродных материалов, термодинамической устойчивости водных растворов электролитов и осмоления продуктов на поверхности электродов, при непрямом окислении такие вопросы не возникают. Это обусловлено тем, что процессы генерации окислителей протекают при сравнительно невысоких электродных потенциалах, а химические реакции протекают в гомогенной среде [13-15, 24, 25, 28].

Метод непрямого электрохимического окисления предполагает безопасную очистку загрязненной воды, минуя стадию выделения окислителя в чистом виде, за счет участия активных форм кислородсодержащих соединений в виде интермедиатов $HO^{\bullet}$, $HO_2^{\bullet}$. Под их воздействием и электрического тока разрушаются молекулы ароматических веществ с образованием простых соединений без формирования осадков. Однако малоизученность их влияния на трудноокисляемые органические соединения выдвигает задачу детального изучения процессов электрохимической деструкции последних [29].

В этой связи целью работы является оценка возможности полной деструкции 1,3-дигидроксибензола, выбранного в качестве объекта исследования, в щелочной среде с помощью непрямого электрохимического окисления.

## Экспериментальная часть

В ходе исследования проведено непрямое электрохимическое окисление резорцина при низких концентрациях в коаксиальном бездиафрагменном электролизере с существенным различием площадей электродов.

Экспериментальная установка включала источник постоянного тока и коаксиальную бездиафрагменную электрохимическую ячейку с емкостью рабочей камеры 400 см$^3$. Катод ячейки изготовлен из стали Х18Н10Т диаметром 1,0 мм, анодом является сетчатый электрод ОРТА. Предварительная подготовка электродов заключалась в обезжиривании в растворе соды с последующей промывкой дистиллированной водой.

Фоновым электролитом служил раствор NaOH.

Электрохимическую деструкцию проводили при различных условиях: катодная плотность тока 2,7-9,7 кА/м$^2$, напряжение 10-30 В. Концентрация 1,3-дигидроксибензола варьировалась в пределах: 0,25-0,50 мМ.

Оценку степени удаления органических соединений из раствора осуществляли посредством спектров поглощения в УФ-видимой области в разные моменты времени электролиза. Кроме того, для контроля применяли метод тонкослойной хроматографии.

## Обсуждение результатов

Динамику процесса деструкции изучали комплексно: путем визуального наблюдения за обесцвечиванием раствора (рис.1), а также количественно с использованием спектрофотометрического метода и метода тонкослойной хроматографии.



**Рис. 1 – Фотографии модельных растворов при непрямом электрохимическом окислении резорцина**

**Fig. 1 – Photographs of model solutions during indirect electrochemical oxidation of resorcinol**

Полученные результаты исследования показали, что увеличение концентрации NaOH в электролите до 0,04 М приводит к существенному снижению рабочего напряжения с 30 до 10 В. Данный эффект может быть объяснен повышением электропроводности раствора за счет роста концентрации ионов $OH^-$ и $Na^+$, что снижает омическое сопротивление электролита. Важно отметить, что при таком значительном снижении напряжения не наблюдалось заметного повышения температуры раствора, что является благоприятным фактором с точки зрения энергоэффективности процесса. Наблюдаемая зависимость хорошо согласуется с литературными данными [30].

Однако, несмотря на очевидные энергетические преимущества использования более концентрированных растворов щелочи, следует учитывать их влияние на эффективность процесса деструкции. Известно, что стабильность $H_2O_2$ в растворе NaOH (0,01 М) весьма низкая, в то время как реакционная способность высока (табл.1). Соответственно, концентрация щелочи в растворе влияет на стабильность электрогенерированных активных частиц, в данном случае - гидроксид радикала [30]. Таким образом, использование 0,01 М раствора NaOH представляется оптимальным компромиссом между энергетическими затратами и эффективностью процесса деструкции, обеспечивая высокую реакционную способность образующихся активных частиц.

**Таблица 1 – Константы скорости разложения пероксида водорода и реакционная способность в щелочной среде [30]**

**Table 1 – Hydrogen peroxide decomposition rate constants and reactivity in alkaline medium [30]**

| C(NaOH), моль/л | Kv разложения $H_2O_2$ | Стабильность $H_2O_2$ | Реакционная способность |
|---|---|---|---|
| 0,5 | 0,06 | высокая | низкая |
| 0,1 | 0,18 | относительно высокая | относительно низкая |
| 0,005 | 0,24 | низкая | высокая |

В процессе электролиза происходит непрерывное генерирование активных частиц (радикалов) на поверхности катода, которые диффундируют в объем электролита. Эти высокореакционноспособные частицы вступают в интенсивное взаимодействие как с молекулами исходного резорцина, так и с образующимися промежуточными продуктами его окисления. Эффективность данного процесса подтверждается спектрофотометрическими исследованиями. Наблюдаемое уменьшение значений оптической плотности в видимой области спектра (рис.2) является прямым доказательством разрушения сопряженной системы двойных связей в ароматическом кольце резорцина. Это свидетельствует о глубокой деструкции молекулы с раскрытием ароматического кольца и образованием алифатических интермедиатов.

После начала электролиза наблюдается резкое увеличений оптической плотности (при λ = 280-320 нм), что свидетельствует об образовании новых соединений, а в течение последующих 4 часов их содержание уменьшается (рис.2).

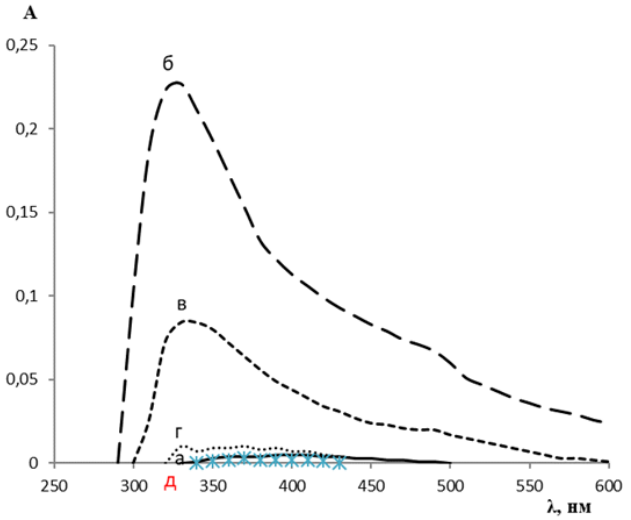



**Рис. 2 – Спектры поглощения (*l*=20 мм) модельных растворов, содержащих резорцин (0,25 мМ) в фоновом растворе NaOH (0,01 М), в зависимости от времени электролиза (0,7 А, 30 В, 9,7 кА/м², анод ОРТА), ч: а – 0; б – 1; в – 2; г – 3; д – 4**

**Fig. 2 – Absorption spectra (l=20 mm) of model solutions containing resorcinol (0.25 mM) in NaOH background solution (0.01 M) as a function of electrolysis time (0.7 A, 30 V, 9.7 kA/m², anode ORTA), h: a - 0; b - 1; c - 2; d - 3; e - 4**

Постепенное снижение интенсивности поглощения (рис.2) также указывает на последовательный характер окислительной деструкции, где каждая стадия сопровождается изменением электронной структуры образующихся соединений. Такой механизм деструкции является типичным для электрохимического окисления ароматических соединений в водных растворах.

Методом тонкослойной хроматографии было установлено, что полная электрохимическая деструкция резорцина достигается через 2 часа проведения процесса как для исходных концентраций 0,25 мМ, так и 0,5 мМ. По истечение этого времени хроматографический анализ показал отсутствие пятна, соответствующего резорцину, что свидетельствует о его полном окислении в растворе. Важно отметить, что одинаковое время деструкции для растворов с различной исходной концентрацией резорцина может указывать на достаточную эффективность выбранных условий электролиза и отсутствие лимитирующего влияния концентрации субстрата в исследованном диапазоне. Полученные результаты также позволяют предположить, что скорость процесса деструкции определяется преимущественно электрохимическими параметрами системы, а не исходной концентрацией загрязнителя в указанном концентрационном интервале.

Анализ экспериментальных данных позволяет заключить, что процесс окисления резорцина в исследуемом растворе происходит поэтапно с образованием промежуточных соединений,

завершаясь формированием щавелевой кислоты как конечного продукта. На основании полученных результатов и литературных данных [31] на рис.3 предлагается механизм окислительной деструкции резорцина.

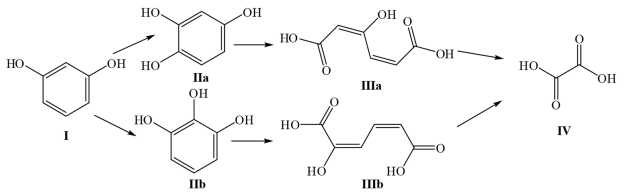


**Рис. 3 – Схема окисления резорцина: I - резорцин, IIa - 1,2,4-тригидроксибензол, IIb - пирогаллол, IIIa - 2-гидроксигекса-2,4-диен-1,6-дикарбоновая кислота, IIIb - 3-гидроксигекса-2,4-диен-1,6-дикарбоновая кислота, IV - щавелевая кислота**

**Fig. 3 – Scheme of resorcinol oxidation: I - resorcinol, IIa - 1,2,4-trihydroxybenzene, IIb - pyrogallol, IIIa - 2-hydroxyhexa-2,4-diene-1,6-dicarboxylic acid, IIIb - 3-hydroxyhexa-2,4-diene-1,6-dicarboxylic acid, IV - oxalic acid**

Таким образом, применение бездиафрагменного коаксиального электролизера с узкоцилиндрическим катодом и ОРТА-анодом позволяет проводить электролиз при катодной плотности тока 2,7-9,7 кА/м$^2$ щелочных растворов, содержащих резорцин, практически с полной деструкцией последнего.

## Литература


1. C.S. Chiou, Y.H. Chen, C. T. Chang, C.Y. Chang, J.L. Shie, Y.S. Li, *J. Hazard. Mater.*, **135**, 1-3, 344-349 (2006).
2. A. Duran, J.M. Monteagudo, E. Amores, *Appl. Catal. B: Environ.*, **80**, 1-2, 42-50 (2008).
3. I. Sires, J.A. Garrido, R.M. Rodriguez, E. Brillas, N. Oturan, M.A. Oturan, *Appl. Catal. B: Environ.*, **72**, 3-4, 382-394 (2007).
4. E. Isarain-Chavez, C. Arias, P.L. Cabot, F. Centellas, R.M. Rodriguez, J.A. Garrido, E. Brillas, *Appl. Catal. B: Environ.*, **96**, 3-4, 361-369 (2010).
5. R. Jain, M. Shrivastava, *J. Hazard. Mater.*, **152**, 1, 216-220 (2008).
6. G. Mascolo, R. Ciannarella, L. Balest, A. Lopez, *J. Hazard. Mater.*, **152**, 3, 1138-1145 (2008).
7. У. Шамб, Ч. Сеттерфилд, С. Вендворс. *Перекись водорода*. Изд-во иностр. лит-ры, Москва, 1958. 578 с.
8. I. Peternel, N. Koprivanac, A.L. Bozic, H. Kusic, *J. Hazard. Mater.*, **148**, 1-2, 477-484 (2007).
9. N. Quici, M.E. Morgada, R.T. Gettar, M. Bolte, M.I. Litter, *Appl. Catal. B: Environ.*, **71**, 3-4, 117-124 (2007).
10. D. Rajkumar, K. Palanivelu, *J. Hazard. Mater.*, **113**, 1-3, 123-129 (2004).
11. J.H. Sun, S.P. Sun, M.H. Fan, H.Q. Guo, L.P. Qiao, R.X. Sun, *J. Hazard. Mater.*, **148**, 1-2, 172-177 (2007).
12. C.R. Costa, C.M. Botta, E.L. Espindola, P. Olivi, *J. Hazard. Mater.*, **153**, 1-2, 616-627 (2008).
13. A.O. Mehmet, B. Enric, *Portugaliae Electrochim. Acta*, **25**, 1, 1-18 (2007).
14. J.A. Garrido, E. Brillas, P.L. Cabot, F. Centellas, C. Arias, R.M. Rodríguez, *Portugaliae Electrochim. Acta*, **25**, 1, 19-41 (2007).
15. В.Л. Корниенко, Г.А. Колягин, *Рос. хим. журн.*, XLIX, **5**, 129-136 (2005).
16. S. Garcia-Segura, E. Brillas, *Appl. Catal. B: Environ.*,**72**, 3-4, 373-381 (2007).
17. В.Л. Корниенко, Г.В. Корниенко, Н.В. Чаенко, *Электрохимия*, **43**, 11, 1311-1316 (2007).
18. C. Comninellis, A. De Battisti, C. Pulgarin, M. Rodrigo, *Electrochemical oxygen transfer reaction on synthetic boron-doped diamond thin film electrode*. Lausanne, 2004. 197 p.
19. A. Kraft, M. Stadelmann, M. Blaschke, *J. Hazard. Mater.*, **103**, 3, 247-261 (2003).
20. K. Waterston, J.W. Wang, D. Bejan. N.J. Bunce, *J. Appl. Electrochem.,* **36**, 2, 227-232 (2005).
21. Пат. США 4.340.490 (1982)
22. C. Wang, J. Hu, W. Chou, Y. Kuo, *J. Hazard. Mater.,* **152**, 2, 601-606 (2008).
23. S. Hammami, N. Oturan, N. Bellakhal, *J. Electroanal. Chem.*, **610**, 1, 75-84 (2007).
24.Ю.В. Салтыков, В.Л. Корниенко, И.С. Васильева, *Электрохимия*, **37**, 11, 1401-1404 (2001).
25. Ю.В. Салтыков, В.Л. Корниенко, *Электрохимия*, **39**, 12, 1471-1475 (2003).
26. Пат. РФ 2002.117.023 (2004)
27. E. Guinea, C. Arias, P. L. Cabot, J. A. Garrido, R. M. Rodriguez, F. Centellas, E. Brillas, *Water Res.*, **42**, 1-2, 499-511 (2008).
28. C. Flox, S. Ammar, *Appl. Catal. B: Environ.*, **67**, 1-2, 93-104 (2006).
29. S.H. Kang, K. Jae-Yup, Y. Sung, *Electrochim. Acta*, **52**, 16, 5242-5250 (2007).
30. Г.В. Корниенко, Н.В. Чаенко, И.С. Васильева, В.Л. Корниенко, *Электрохимия*, **40**, 2, 175-179 (2004).
31. Г.В. Корниенко, Т.А. Кенова, В.Л. Корниенко, А.А. Кукушкин, *Журнал СФУ. Химия*, **14**, 1, 72-81 (2021).


## References


1. C.S. Chiou, Y.H. Chen, C. T. Chang, C. Y. Chang, J.L. Shie, Y.S. Li, *J. Hazard. Mater.*, **135**, 1-3, 344-349 (2006).
2. A. Duran, J.M. Monteagudo, E. Amores, *Appl. Catal. B: Environ.*, **80**, 1-2, 42-50 (2008).
3. I. Sires, J.A. Garrido, R.M. Rodriguez, E. Brillas, N. Oturan, M.A. Oturan, *Appl. Catal. B: Environ.*, **72**, 3-4, 382-394 (2007).
4. E. Isarain-Chavez, C. Arias, P.L. Cabot, F. Centellas, R. M. Rodriguez, J. A. Garrido, E. Brillas, *Appl. Catal. B: Environ.*, **96**, 3-4, 361-369 (2010).
5. R. Jain, M. Shrivastava, *J. Hazard. Mater.*, **152**, 1, 216-220 (2008).
6. G. Mascolo, R. Ciannarella, L. Balest, A. Lopez, *J. Hazard. Mater.*, **152**, 3, 1138-1145 (2008).
7. У. Schamb, C. Setterfield, S. Wendworth. *Hydrogen peroxide*. Izd-wo foreign lit. litt. r., Moscow, 1958. 578 c.
8. I. Peternel, N. Koprivanac, A.L. Bozic, H. Kusic, *J. Hazard. Mater.*, **148**, 1-2, 477-484 (2007).
9. N. Quici, M.E. Morgada, R.T. Gettar, M. Bolte, M.I. Litter, *Appl. Catal. B: Environ.*, **71**, 3-4, 117-124 (2007).
10. D. Rajkumar, K. Palanivelu, *J. Hazard. Mater.*, **113**, 1-3, 123-129 (2004).
11. J.H. Sun, S.P. Sun, M.H. Fan, H.Q. Guo, L.P. Qiao, R.X. Sun, *J. Hazard. Mater.*, **148**, 1-2, 172-177 (2007).
12. C.R. Costa, C.M. Botta, E.L. Espindola, P. Olivi, *J. Hazard. Mater.*, **153**, 1-2, 616-627 (2008).
13. A.O. Mehmet, B. Enric, *Portugaliae Electrochim. Acta*, **25**, 1, 1-18 (2007).
14. J.A. Garrido, E. Brillas, P.L. Cabot, F. Centellas, C. Arias, R.M. Rodríguez, *Portugaliae Electrochim. Acta*, **25**, 1, 19-41 (2007).
15. V.L. Kornienko, G.A. Kolyagin, *Ros. chem. zhurn*, XLIX, **5**, 129-136 (2005).
16. S. Garcia-Segura, E. Brillas, *Appl. Catal. B: Environ.*,**72**, 3-4, 373-381 (2007).
17. V.L. Kornienko, G.V. Kornienko, N.V. Chaenko, *Electrochemistry*, **43**, 11, 1311-1316 (2007).

18. C. Comninellis, A. De Battisti, C. Pulgarin, M. Rodrigo, *Electrochemical oxygen transfer reaction on synthetic boron-doped diamond thin film electrode*. Lausanne, 2004. 197 p.
19. A. Kraft, M. Stadelmann, M. Blaschke, *J. Hazard. Mater.*, **103**, 3, 247-261 (2003).
20. K. Waterston, J.W. Wang, D. Bejan. N.J. Bunce, *J. Appl. Electrochem.,* **36**, 2, 227-232 (2005).
21. U.S. Pat. USA 4,340,490 (1982)
22. C. Wang, J. Hu, W. Chou, Y. Kuo, *J. Hazard. Mater.*, **152**, 2, 601-606 (2008).
23. S. Hammami, N. Oturan, N. Bellakhal, *J. Electroanal. Chem.*, **610**, 1, 75-84 (2007).
24. Y.V. Saltykov, V.L. Kornienko, I.S. Vasilieva, *Electrochemistry*, **37**, 11, 1401-1404 (2001).
25. Y.V. Saltykov, V.L. Kornienko, *Electrochemistry*, **39**, 12, 1471-1475 (2003).
26. Pat. RF 2002.117.023 (2004).
27. E. Guinea, C. Arias, P. L. Cabot, J. A. Garrido, R. M. Rodriguez, F. Centellas, E. Brillas, *Water Res.*, **42**, 1-2, 499-511 (2008).
28. C. Flox, S. Ammar, *Appl. Catal. B: Environ.*, **67**, 1-2, 93-104 (2006).
29. S. H. Kang, K. Jae-Yup, Y. Sung, *Electrochim. Acta*, **52**, 16, 5242-5250 (2007).
30. G.V. Kornienko, N.V. Chaenko, I.S. Vasilieva, V.L. Kornienko, *Electrochemistry*, **40**, 2, 175-179 (2004).
31. G.V. Kornienko, T.A. Kenova, V.L. Kornienko, A.A. Kukushkin, *Journal of SFU. Chemistry*, **14**, 1, 72-81 (2021).

---

**© Е. А. Ермолаева** – канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества (АХСМК), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, ErmolaevaEA@corp.knrtu.ru; **А. Ф. Дресвянников** – д-р хим. наук, проф., заведующий кафедрой технологии электрохимических производств (ТЭП), КНИТУ; **М. Е. Колпаков** – д-р хим. наук, профессор кафедры АХСМК, КНИТУ; **Ю. Р. Полыгалов** – аспирант кафедры ТЭП, КНИТУ.

© **E. A. Ermolaeva -** PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of the Analytical Chemistry, Certification and Quality Management (ACCQM) department, Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, ErmolaevaEA@corp.knrtu.ru; **A. F. Dresvyannikov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Head of the Electrochemical Production Technologies (EPT) department, KNRTU; **M. E. Kolpakov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor of the ACCQM department, KNRTU; **Yu. R. Polygalov** – PhD-student of the EPT department, KNRTU.

*УДК 544.478-03* *DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_108*

**В. А. Ткачук, А. А. Бузаев, А. М. Захаркива,**
**Д. Н. Старицына, С. В. Гандыбина, Л. П. Борило**

# РАЗРАБОТКА РАСТВОРНОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ $NiO/TiO_2$-$SiO_2$-NiO СФЕРИЧЕСКОЙ СЛОИСТОЙ СТРУКТУРЫ

*Ключевые слова: золь-гель метод, слоистая структура, диоксид титана, оксид никеля.*

*Синтезированы слоистые сферы состава $NiO/TiO_2$-$SiO_2$-NiO, изучены их физико-химические, оптические и структурные характеристики. Полученный материал представляет собой частицы сферической формы, содержащие оксид никеля во внутреннем слое и имеющие нанесенный внешний слой $TiO_2$-$SiO_2$-NiO. Применение предложенного в работе способа получения позволяет достичь равномерного распределения элементов и улучшить взаимодействие между внутренним и внешним слоями, что повышает устойчивость структуры к термической обработке на этапе фазообразования. По результатам термического анализа, установлено влияние температур на формирование фаз пленки $TiO_2$-$SiO_2$-NiO, подобран режим температурной обработки, позволяющий сохранить сферическую форму материала и получить фазы оксида никеля и диоксида титана со структурой анатаза при условиях: 100 °С – 30 минут, 200 °С – 30 минут 300 °С – 30 минут, 350 °С – 30 минут, 500 °С – 1 час. Такой режим позволяет достичь оптимальной кристаллизации и адгезии между слоями. Установлено, что добавка оксида никеля в состав внешнего слоя $TiO_2$-$SiO_2$-NiO оказывает влияние на оптические свойства диоксида титана, и как следствие, уменьшает энергию ширины запрещенной зоны диоксида титана до 2,47 эВ. Такое сужение позволяет материалу поглощать свет в видимом диапазоне, что значительно расширяет его потенциал для фотокаталитических процессов. Синтезированные слоистые структуры $NiO/TiO_2$-$SiO_2$-NiO имеют высокий потенциал применения в экологии, при осуществлении таких процессов, как очистка воды и воздуха, а также в процессах водоподготовки и деструкции органических загрязнителей под воздействием электромагнитного излучения видимого диапазона.*

**V. A. Tkachuk, A. A. Buzaev, A. M. Zakharkiva,**
**D. N. Staritsyna, S. V. Gandybina, L. P. Borilo**

# DEVELOPMENT OF A SOLUTION METHOD FOR THE PRODUCTION OF $NiO/TiO_2$-$SiO_2$-NiO MATERIALS WITH SPHERICAL LAYERED STRUCTURE

*Keywords: sol-gel method, layered structure, titanium dioxide, nickel oxide.*

*Layered spheres of $NiO/TiO_2$-$SiO_2$-NiO composition have been synthesized and their physicochemical, optical and structural characteristics have been studied. The obtained material represents particles of spherical shape, containing nickel oxide in the inner layer and having a $TiO_2$-$SiO_2$-NiO outer layer. The application of the production method proposed in this work allows to achieve a uniform distribution of elements and improve the interaction between the inner and outer layers, which increases the stability of the structure to heat treatment at the phase formation stage. According to the results of thermal analysis, the influence of temperatures on the formation of phases of $TiO_2$-$SiO_2$-NiO film was established, the temperature treatment mode was selected, which allows to preserve the spherical shape of the material and to obtain phases of nickel oxide and titanium dioxide with anatase structure under the following conditions: 100 °C - 30 minutes, 200 °C - 30 minutes 300 °C - 30 minutes, 350 °C - 30 minutes, 500 °C - 1 hour. This mode allows to achieve optimal crystallization and adhesion between layers. It was found that the addition of nickel oxide in the composition of the outer layer $TiO_2$-$SiO_2$-NiO influences the optical properties of titanium dioxide and, as a consequence, reduces the energy of the width of the forbidden zone of titanium dioxide to 2.47 eV. This narrowing allows the material to absorb light in the visible range, which significantly expands its potential for photocatalytic processes. The synthesized $NiO/TiO_2$-$SiO_2$-NiO layered structures have a high potential of application in ecology, in such processes as water and air purification, as well as in water treatment processes and destruction of organic pollutants under the influence of electromagnetic radiation in the visible range.*

## Введение

Развитие новых способов получения каталитических материалов в наноструктурированном состоянии является актуальным направлением исследований в области химического материаловедения. Особое внимание ученых привлекают методы и технологии, позволяющие получать стабильные катализаторы с высоким значением удельной поверхности, слоистой структурой, развитой пористостью. В то же время с практической точки зрения предпочтение отдается катализаторам, способы синтеза которых отличаются простотой реализации, а также отвечают принципам «зеленой химии» и экологической безопасности. Это обуславливает востребованность поисковых и исследовательских работ в области разработки способов получения каталитических материалов [1, 2].

В последние годы особенно значительные успехи были достигнуты в разработке способов получения каталитических материалов на основе оксидных систем. В современной литературе встречаются как модернизированные известные технологии, так и принципиально новые способы получения катализаторов на основе композитов $NiO$-$TiO_2$, $NiO$-$SiO_2$, $MoO_3$–$TiO_2$, $MoO_3$–$ZrO_2$, $Cr_2O_3$-$TiO_2$ и др. [3]. Разработка каталитических материалов на основе оксидов никеля ($NiO$) и титана ($TiO_2$) приобретает особое значение в современных научных исследованиях, благо-

даря распространенности этих металлов и их функциональным свойствам [4]. Диоксид титана ($TiO_2$) обладает большим преимуществом в области трансформации солнечной энергии и фотокаталитического окисления органических соединений, благодаря высокой фотоокислительной способности и химической инертности его структуры в виде анатаза [5]. Однако плохое поглощение видимого излучения и быстрая рекомбинация электронов ограничивает возможности практического применения $TiO_2$. В последние десятилетия исследования были направлены на преодоление этих проблем, включая снижение рекомбинации электронно-дырочных пар и улучшение оптического поглощения путем модификации диоксида титана различными промоторами, в том числе оксидом никеля. В целом, присутствие Ni, как и других переходных металлов, стабилизирует анатаз и сдерживает процесс фазового перехода в рутил, уменьшает размер частиц и, таким образом, увеличивает общую удельную площадь поверхности фотокатализатора, продлевает время жизни пар электронов и дырок, усиливает поглощение видимого света [6]. Преимущество модификации $TiO_2$ частицами NiO заключается в создании p-n гетероперехода типа II, что приводит к образованию внутреннего электрического поля, лучшему разделению зарядов и, таким образом, увеличивает концентрацию носителей заряда [7-8]. $TiO_2$ является полупроводником n-типа, а NiO является полупроводником p-типа, и их соединение приводит к значительно улучшенному разделению носителей заряда. Более высокая фотокаталитическая эффективность материалов $NiO\text{-}TiO_2$ по сравнению с чистым $TiO_2$ наблюдалась не только при реакции расщепления воды, но и в случае фотокаталитического разложения органических соединений [9-10]. Недавно были синтезированы фотокатализаторы $TiO_2$, модифицированные, как NiO, так и металлическим Ni, где образуется гетеропереход $Ni\text{-}NiO\text{-}TiO_2$. Зонная структура этих материалов влияет на фотокаталитические свойства [11-12]. Переход к композитам на основе NiO и $TiO_2$ открывает новые перспективы применения материалов, которые сочетают преимущества обоих компонентов, при этом повышается скорость и эффективность целевых каталитических процессов. Такие композиты имеют большой потенциал для практического применения в каталитических системах, сенсорах и солнечных элементах. Однако, при получении таких материалов необходим контроль над морфологией и кристаллической структурой, оказывающих влияние на целевые свойства. Все это, в свою очередь, приводит к усложнению технологии синтеза, и, как следствие, затрудняет их массовое производство [13-15].

В настоящей работе предлагается растворный способ получения слоистых каталитических материалов на основе NiO и $TiO_2$ с заданной формой и размером частиц. Образование слоистой структуры материалов достигается благодаря формированию внутреннего слоя NiO катализатора методом ионного обмена и внешнего слоя $TiO_2\text{-}SiO_2\text{-}NiO$ золь-гель методом с дальнейшей термической обработкой для формирования каталитически активных фаз. Использование этих методов позволяет получать материалы в наноструктурированном состоянии и обеспечивает высокие значения удельной поверхности и пористости структуры, что особенно важно для гетерогенных катализаторов. Следует отметить, что особенностью предложенного способа является отсутствие носителя для каталитически активного вещества [16].

В соответствии с вышеизложенным, цель настоящей работы заключалась в разработке растворного способа получения композитных материалов на основе оксидов никеля и титана, синтезе сферических слоистых композитов $NiO/TiO_2\text{-}SiO_2\text{-}NiO$ и изучении их физико-химических и структурных свойств.

## Экспериментальная часть

**Реактивы.** Использовали: бутанол-1 (99,9%, Экос-1, Россия), азотную кислоту (УралПромДоставка, Россия), тетрабутоксититан (ОСЧ, Acros, США), тетраэтоксисилан (ОСЧ, Экос-1, Россия), никель азотнокислый шестиводный (99,9%, ЛенРеактив, Россия), иониты Токем-250 (ООО Токем, Россия), дистилированную воду.

**Синтез материалов.** Синтез слоистых сферических материалов состава $NiO/TiO_2\text{-}SiO_2\text{-}NiO$ осуществляется в несколько этапов: подготовка к получению внутреннего слоя NiO сферической формы, подготовка к нанесению внешнего слоя $TiO_2\text{-}SiO_2\text{-}NiO$, получение сферического слоистого материала $NiO/TiO_2\text{-}SiO_2\text{-}NiO$ под действием температуры.

Для получения слоя NiO сферической формы использовали ионообменную смолу макропористой структуры с акрил-дивинилбензольной матрицей и карбоксильной функциональной группой в $Na^+$-форме. Ионообменная смола представляет собой сферические гранулы с размером зерен от 0,3 до 1,6 мм. Для получения NiO сферической формы проводили сорбцию ионов $Ni^{2+}$ из насыщенного раствора нитрата никеля в течении 48 часов при постоянном перемешивании. Затем иониты отфильтровывали и высушивали при температуре 100 °С в течение часа, для удаления растворителя. Полученную ионообменную смолу с сорбированными ионами никеля (II) обозначили как $T\text{-}Ni^{2+}$.

На втором этапе готовили пленкообразующий раствор (ПОР) на основе тетрабутоксититана, тетраэтоксисилана, никеля азотнокислого, в качестве растворителя использовали бутанол. Для инициирования процессов гидролиза и поликонденсации использовали азотную кислоту. Концентрация растворенных веществ составляет $Ti(OC_4H_9)_4$-0,1 М, $Si(OC_2H_5)_4$-0,5 М, $Ni(NO_3)_2$-0,06 М, $HNO_3$-0,06 М. Концентрации исходных веществ и методика приготовления пленкообразующего раствора была выбраны на основе проведенных ранее исследований [17]. Были приготовлены три пленкообразующих раствора с содержанием компонентов в пересчете на оксиды:

1. $TiO_2$ – 88мас.%, $SiO_2$ – 2мас.%, NiO – 10мас.%, шифр образца Ni_10
2. $TiO_2$ – 68мас.%, $SiO_2$ – 2мас.%, NiO – 30мас.%, шифр образца Ni_30
3. $TiO_2$ – 48мас.%, $SiO_2$ – 2мас.%, NiO – 50мас.%, шифр образца Ni_50

Пленкообразующие растворы выдерживали в течение двух суток при комнатной температуре. После этого методом погружения наносили пленкообразующий раствор образец Т-$Ni^{2+}$. Образцы обозначили Т-$Ni^{2+}$/ПОР.

Полученные на втором этапе образцы Т-$Ni^{2+}$/ПОР отжигали при 100 °С – 30 минут, 200 °С – 30 минут 300 °С – 30 минут, 350 °С – 30 минут, 500 °С – 1 час. Скорость нагрева муфельной печи составляла 10°/мин. В результате были получены слоистые композиты сферической формы состава NiO/$TiO_2$-$SiO_2$-NiO, внутренний слой которого представлен оксидом никеля, а внешний слой представляет собой смесь оксидов $TiO_2$-$SiO_2$-NiO.

**Методы исследования.** Рабочий pH-диапазон ионнообменной смолы Токем-250 определяли методом потенциометрического титрования. Для этого серии навесок ионитов массой по 0,1 г в Н-форме титровали 0,1 М раствором щелочи NaOH при фиксированной ионной силе 0,1 ($NaNO_3$) и общем объеме раствора 25 мл. После достижения равновесия (~24 в статическом режиме) измеряли pH растворов с помощью pH-метра И-160 МИ ((комбинированный стеклянный электрод ЭСК-1062). Получали кривую титрования в координатах pH-количество титранта (NaOH, ммоль/г).

Полную статическую обменную (ПОЕ) емкость определяли по методике, предложенной в статье [18]. Навески воздушно-сухих ионитов массой 0,1 г в Н-форме помещали в конические колбы и заливали 25 мл 0,1 М раствора NaOH. Затем оставляли на время для установления равновесия. Далее раствор отделяли от ионита и определяли убыль концентрации раствора NaOH титрованием HCl (0,1 М) в присутствии индикатора. Полную обменную емкость рассчитывали по формуле 1.

$$ПОЕ=((C_0-C_1)\times M)/(m(100-W))\times 1000, \quad (1)$$

где Со – исходная концентрация NaOH, моль/л; $C_1$ – концентрация NaOH после установления равновесия, моль/л; V – объем раствора NaOH, л; m – навеска воздушно-сухого ионита, г; W – массовая доля влаги в ионите, %.

Концентрацию $Ni^{2+}$ в исходных и равновесных растворах после сорбции определяли комплексонометрическим методом, основанным на реакции образования комплексного соединения никеля с этилендиаминтетрауксусной кислотой в присутствии 25%-ного аммиачного раствора [19].

Основные физико-химические процессы происходящие под воздействием температуры были исследованы на синхротронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter (Германия), совмещенном с масс-спектрометром QMS 403 D Aëolos в области температур 30–900 °С в атмосфере воздуха. Скорость нагрева образцов составляла 5 °С/мин. Нагревание проводили в корундовых (α-$Al_2O_3$) тиглях.

Инфракрасные спектры поглощения пленок, полученных из пленкообразующих растворов, регистрировали на приборе Perkin Elmer «Spektrum One» FTIR – Spectrometr в области 4000 – 450 см-1.

Фазовый состав определяли методом рентгеновской дифракции (РФА) на дифрактометре RigakuMiniFlex 600 (Япония) с источником CuKα в диапазоне углов отражения (2θ) от 10° до 80°. Расшифровку полученных рентгенограмм образцов проводили с использованием международного банка данных PDF-2.

Оптические свойства пленок исследовали на эллипсометре ЛЭФ – 3М с лазерным излучением (λ = 6328 Å). Метод эллипсометрии применяли для определения толщины и показателя преломления пленок. Главными достоинствами метода являются высокая чувствительность (до $10^{-3}$ нм для эффективной толщины пленки). Ширину запрещенной зоны пленки $TiO_2$-$SiO_2$-NiO определяли по краю собственной полосы поглощения на сканирующем спектрофотометре «ЭКРОС» ПЭ-5400УФ в диапазоне длин волн 190 – 1000 нм.

Морфологию системы NiO/$TiO_2$-$SiO_2$-NiO исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Распределение элементов на поверхности определяли на основе микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на приборе ТМ-3000 (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ (электронная пушка $5\cdot10^{-2}$ Па, камера для образца 30–50 Па).

Текстурные свойства полученных материалов измеряли методом низкотемпературной сорбции азота (-196 °С) на анализаторе TriStar II 3020 (Micromeritics, США). Перед проведением экспериментов все образцы были дегазированы до постоянной массы. Удельную поверхность (УП) определяли по методу БЭТ. Распределение пор по размерам рассчитывали по методу Барретта-Джойнера-Халенды (BJH) из десорбционной ветви изотермы.

## Результаты и обсуждение

**Подготовка к получению внутреннего слоя NiO сферической формы.** Для изучения рабочего диапазона и полной обменной емкости ионообменная смола была переведена в Н-форму. Кривая титрования ионита в Н-форме представлена на рисунке 1.

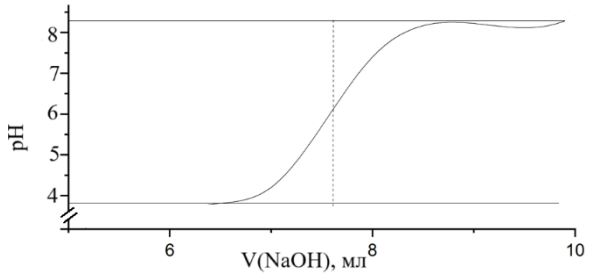



**Рис. 1 – Кривые титрования Н-формы анионообменной смолы с раствором HCl**

**Fig. 1 – Titration curves of H-form of anion exchange resin with HCl solution**

Однократный скачок pH на кривых титрования свидетельствует о монофункциональности ионообменной смолы. Скачок титрования, расположенный в щелочной области pH, указывает на слабокислый характер активных групп. Положение точки эквивалентности на кривой указывает на то, что максимальная обменная емкость ионообменной смолы реализуется при pH ~ 8. Вероятно, карбоксильным группам в

начале титрования необходим определенный избыток щелочи для преодоления сил, стягивающих макромолекулу в клубок за счет водородных связей [20].

Полная обменная емкость (ПОЕ) ионообменной смолы составляет 9,40 ммоль-экв/г. Сорбционная емкость (СЕ) ионообменной смолы по отношению к ионам $Ni^{2+}$ составляет 6,02 ммоль-экв/г. Это свидетельствует о том, что только 64 % ионов $Na^{+}$ участвуют в ионообменном процессе. Это объясняется наличием в гидрофобной матрице полимера ионогеных групп и подвижных ионов $Na^{+}$, за счет которых происходит образование заряда на полимерных цепях ионита в натриевой форме, что увеличивает осмотическое давление в грануле полимера и вызывает взаимное отталкивание полимерных цепей и способствует набуханию [21]. В результате по направлению к центру зерна увеличивается жесткость полимерного каркаса и уменьшается размер пустот между полимерными цепями. Это затрудняет сорбцию ионов $Ni^{2+}$ внутрь ионита.

Для формирования внутреннего слоя NiO из Т-$Ni^{2+}$ необходима высокотемпературная обработка для удаления органического каркаса ионообменной смолы. Результаты исследований показали, что термическая деструкция ионита происходит в две стадии: при нагреве до 200 °С происходит удаление адсорбированной воды. На второй стадии в диапазоне температур от 300 до 500 °С фиксируется несколько пиков. В этом интервале непосредственно происходит сгорание органического каркаса катионита. Освобождающаяся в результате термической обработки энергия приводит к разрушению сферической формы ионообменной смолы.

**Подготовка к получению внешнего слоя $TiO_2$-$SiO_2$-NiO.** Сохранение формы при воздействии высоких температур возможно достичь путем формирования внешнего слоя $TiO_2$-$SiO_2$-NiO, полученного золь-гель методом, на поверхности образца Т-$Ni^{2+}$. Преимуществом данного метода является то, что пленку получают из раствора, что позволяет контролировать компонентный состав, и соответственно управлять термическими и механическими свойствами получаемых из раствора пленок.

Растворы, из которых могут быть получены тонкие пленки, должны соответствовать ряду условий, связанных с их состоянием. В процессе растворения исходных веществ требуется определённый временной период, называемый «созреванием» раствора или образованием золя. Период созревания зависит от исходных веществ и длится от нескольких часов до нескольких дней. В этот период происходит переход от истинного раствора к коллоидному через процессы сольватации, гидролиза и конденсации. Ключевым химическим процессом на всех этапах золь-гель технологии получения материалов на основе диоксида титана является – поликонденсация. Процесс включает три основных стадии: полимеризация мономера с образованием частиц, рост частиц и их связывание сначала в разветвлённые цепочки, а затем в сетки, которые распространяются по всей жидкой среде и уплотняют её в гель. Превращение мономера в полимер можно считать фазовым переходом, при этом макромолекулы ведут себя как частицы твёрдой фазы, что справедливо для сильно разбавленных растворов. Такие растворы являются термодинамически стабильными и могут оставаться в равновесии от нескольких дней до нескольких месяцев в зависимости от начальных веществ, растворителя и условий хранения. Пленки, сформированные на этапе созревания раствора, называемого периодом стабильности, получаются цельными и с воспроизводимыми характеристиками. На последующей стадии раствор переходит из золя в гель, что соответствует фазе старения. В этот период происходит коагуляция, образуется гетерофазная система, и пленки, полученные из таких растворов, имеют низкое качество и не пригодны для использования [22].

Тетраэтоксисилан, используемый в качестве источника диоксида кремния, влияет на физико-химические характеристики получаемых покрытий. Добавка $SiO_2$ снижает толщину композитных пленок, улучшает их адсорбционные свойства и адгезию к сферическому темплату. Тетрабутоксититан легко подвергается гидролизу и конденсации. Для получения стабильных растворов, пригодных для синтеза пленок, критически важны кислотность среды и концентрация воды. Вязкость пленкообразующих растворов зависит от природы растворителя, концентрации соли металла и количества второго пленкообразующего вещества, тетраэтоксисилана. Также важно, в каком порядке добавляются компоненты: пленкообразующие вещества должны вводиться в спиртовый раствор последними. Абсолютный бутанол является более доступным и менее гигроскопичным по сравнению с этанолом растворителем, что упрощает контроль за содержанием воды, существенно влияющей на стабильность раствора [23]. Кислая среда раствора, создаваемая азотной кислотой, увеличивает скорость процесса гидролиза тетрабутоксититана, что приводит к снижению времени перехода раствора к стабильному состоянию. Введение нитрата никеля в раствор $Ti(OC_4H_9)_4 - Si(OC_2H_5)_4 - HNO_3$ обусловлено необходимостью модифицирования пленки диоксида титана, формируемой из раствора. Частицы никеля, при контакте с фазой $TiO_2$ - анатаз, снижают энергию межзонных переходов и увеличивают фоточувствительность конечного материала [24].

Для оценки влияния добавки соли никеля было приготовлено три состава пленкообразующих растворов Ni_10, Ni_30, Ni_50. Контроль за изменением вязкости (таблица 1) пленкообразующего раствора $Ti(OC_4H_9)_4 - Si(OC_2H_5)_4 - HNO_3 - Ni(NO_3)_2$ показал, что вязкость всех растворов уменьшается в первые 40 минут, что может быть связано с разрушением межмолекулярных связей между молекулами бутанола под действием солей титана и никеля. Стабилизация растворов Ni_10 и Ni_30 происходит в течение 60 минут. Увеличение количества соли никеля не влияет на ход кинетических кривых изменения вязкости раствора, но сокращает время стабилизации раствора до 40 минут.

**Таблица 1 – Результаты измерения вязкости ПОР с различным массовым содержанием NiO**

**Table 1 – Viscosity measurement results of film-forming solutions (FFS) with different mass content of NiO**

| Время, мин | Вязкость, мм$^2$/с | | |
|---|---|---|---|
| | Ni_10 | Ni_30 | Ni_50 |
| 10 | 1,59 | 1,62 | 1,62 |
| 20 | 1,56 | 1,55 | 1,49 |
| 40 | 1,52 | 1,51 | 1,47 |
| 60 | 1,47 | 1,47 | 1,47 |
| 80 | 1,48 | 1,48 | 1,47 |
| 100 | 1,47 | 1,48 | 1,47 |
| 120 | 1,47 | 1,48 | 1,47 |

Методом рентгенофазового анализа был определен фазовый состав дисперсных материалов, полученных после сушки и отжига пленкообразующих растворов $Ti(OC_4H_9)_4$–$Si(OC_2H_5)_4$–$HNO_3$–$Ni(NO_3)_2$ с различным массовым содержанием NiO. Рентгенограммы всех трех образцов имеют похожий характер: на рисунке 2 представлена рентгенограмма образца Ni_50.

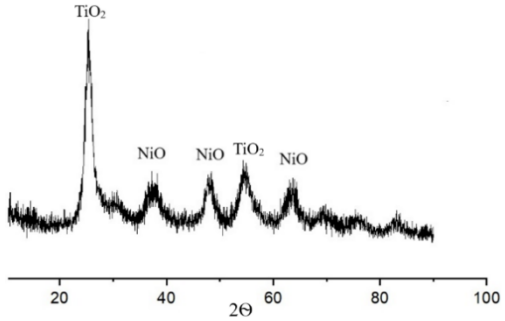



**Рис. 2 – Рентгенограмма ПОР с 50%-ным содержанием NiO**

**Fig. 2 – X-ray diffraction of FFS with 50% NiO content**

Расшифровка рентгенограмм проводилась с использованием ПО ReX и применением кристаллографической базы данных COD (Crystallography Open Database). По полученным данным во всех образцах идентифицирована фаза NiO, $TiO_2$ - анатаз.

Замедленный рост кристаллов, достигаемый за счет добавки диоксида кремния и оксида никеля, уменьшает температуру и увеличивает время фазообразования, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны полученных композитов, по сравнению со значением характерным для диоксида титана таблица 2. Происходит выравнивание уровней Ферми и переход электронов из никеля в анатаз. Перемещение электронов создает избыток положительных зарядов (дырок) в одном материале и избыток отрицательных зарядов (электронов) в другом. Это может привести к образованию электрического поля на границе раздела. Вследствие этого происходит снижение энергии ширины запрещенной зоны анатаза до 2,47 эВ, становится возможным разделение заряда и, как следствие, повышается фоточувствительность к видимой области спектра, что делает оксид никеля более эффективным катализатором для фотокаталитических процессов. Добавление нитрата никеля в пленкообразующий раствор увеличивает толщину полученных пленок в 3,5 раза.

**Таблица 2 – Оптические параметры образцов**

**Table 2 – Optical parameters of samples**

| Образец | ΔE, эВ | Толщина пленки, нм |
|---|---|---|
| $Ti(OC_4H_9)_4$ | 3,20 | 34,31 |
| Ni_10 | 2,56 | 106,35 |
| Ni_30 | 2,48 | 106,5 |
| Ni_50 | 2,47 | 106,3 |

Учитывая более быструю стабилизацию раствора, и получаемого в результате термической обработки образца, содержащего оксиды никеля и титана (IV) для формирования сферических материалов состава $NiO/TiO_2$-$SiO_2$-NiO был использован раствор Ni_50.

**Получение и физико-химические свойства сферических слоистых материалов $NiO/TiO_2$-$SiO_2$-NiO.** На ИК-спектре образца $NiO/TiO_2$-$SiO_2$-NiO после термической обработки зарегистрировано плечо в области 1450-1400 см$^{-1}$, свидетельствующее о наличии связей Ti-O и Si-O. Пик в области 751 см$^{-1}$ обусловлен наличием связи Ni-O [25].

Исследования синтезированных образцов методом сканирующей электронной микроскопии показывают (рис. 3), что полученные гранулы оксидных композитов повторяют сферическую форму зерен ионитов, размер которых колеблется от 300 до 700 мкм. На рисунке 3 представлены сферические материалы $NiO/TiO_2$-$SiO_2$-NiO. По микрофотографии видно, что образец представляет собой гранулы сферической формы с пористой поверхностью. Это можно объяснить тем, что небольшие по размеру ионы никеля легко диффундируют в объем гранул и не образуют на поверхности больших агрегатов.

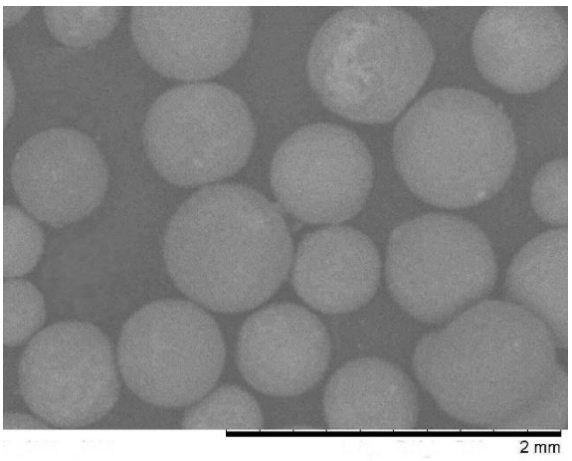



**Рис. 3 – СЭМ изображения образца $NiO/TiO_2$-$SiO_2$-NiO**

**Fig. 3 – SEM images of $NiO/TiO_2$-$SiO_2$-NiO sample**

Фазовый состав полученных образцов определяли методом рентгенофазового анализа; у исследуемого образца идентифицируются рефлексы при значениях угла Брэггга 28, 42, 63, 78, 80, характерные для оксида никеля.

По данным качественного рентгеноспектрального микроанализа, наблюдается равномерное распределение атомов титана, кремния, никеля и кислорода по поверхности исследуемых образцов (рис. 4). По данным количественного рентгеноспектрального микроанализа содержание никеля, кислорода, титана и кремния составляет: 42, 56, 1, 0,9 мас. %, соответственно. Содержание титана и кремния составляет менее 4 % от массы всего образца, что согласуется с результатами РФА и объясняет отсутствие рефлексов $TiO_2$ и $SiO_2$ на дифрактограмме.

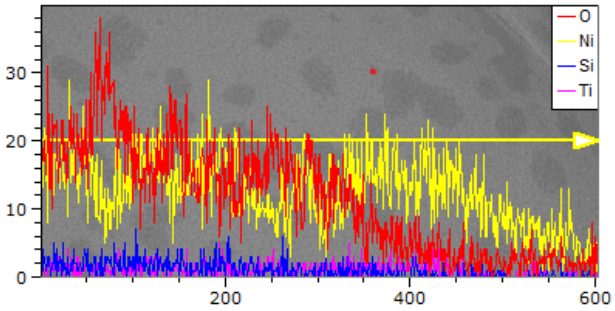



**Рис. 4 – Распределение элементов на поверхности образца NiO/TiO₂-SiO₂-NiO**

**Fig. 4 – Distribution of elements on the surface of NiO/TiO2-SiO₂-NiO sample**

Структурные свойства изучали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции $N_2$; полученные изотермы относятся к IV типу по классификации IUPAC. Данный вид изотерм характерен для мезопористых структур и дает возможность оценить удельную поверхность и получить характеристику распределения пор по размерам.

Форма петель гистерезиса единообразна и относится к типу С по классификации Де Бэра. Гистерезис типа С свойственен для структур, имеющих сквозные и замкнутые поры сфероидальной и конусовидной геометрии с различными радиусами входных отверстий [26].

Структура исследуемых образцов является мезопористой с большой фракцией мезопор мелкого размера 2-25 нм с преобладающим диаметром пор 10 нм, что свидетельствует о мезопористой, иерархической структуре композита NiO/$TiO_2$-$SiO_2$-NiO. Имеет место многоуровневая организация структуры зерен катализатора, когда к крупным транспортным порам прилегают более мелкие поры, создающие внутреннюю поверхность. Площадь удельной поверхности составляет 148,23 $м^2/г$ со средним объемом пор, равным 0,12 $см^3/г$

## Заключение

В результате экспериментального исследования предложенным авторами работы способом были получены материалы NiO/$TiO_2$-$SiO_2$-NiO сферической слоистой структуры. Разработан оптимальный состав раствора, с массовым содержанием основных оксидов NiO-50 мас%, $TiO_2$-48 мас%; $SiO_2$-2 мас% для получения внешнего слоя. Полученный золь-гель методом раствор позволяет формировать слой в тонкопленочном состоянии состава $TiO_2$-$SiO_2$-NiO с воспроизводимыми свойствами и шириной запрещенной зоны пленок, достигающей 2,47 эВ. Методом ионообменного обмена был получен внутренний слой NiO. Подобранный режим термообработки: 100 °С – 30 минут, 200 °С – 30 минут 300 °С – 30 минут, 350°С – 30 минут, 500 °С – 1 час, позволяет формировать оксид никеля во внутреннем слое и оксиды внешнего слоя $TiO_2$, $SiO_2$, NiO с сохранением сферической слоистой формы частиц. Полученные материалы NiO/$TiO_2$-$SiO_2$-NiO обладают мезопористой структурой, с удельной поверхностью, равной 148,23 $м^2/г$. Полученные результаты могут быть полезны исследователям, работающих в области материаловедения и гетерогенного катализа.

*Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).*

## Литература

1. G. Thennarasu, A. Sivasamy. Ecotoxicol. Environ. Saf., 134, 412-420, (2016).
2. I. Khan, K. Saeed, I. Khan, Arab. J. Chem., 12, 7, 908-931, (2019).
3. S.D. Dhas, P.S. Maldar, M.D. Patil, A.B. Nagare, M.R. Waikar, R.G. Sonkawade, A.V. Moholkar, Vacuum, 181, 109646 (2020).
4. Л.Г. Захарова Л. Г. Новые материалы и технологии, 15, 2, 45-58, (2021).
5. F. Thema, E. Manikandan, A. Gurib-Fakim, M. Maaza. J. Alloys Compd., 657, 655-661, (2016).
6. M. M. Byranvand, A. N. Kharat, L. Fatholahib, Z. M. Beiranvand, JNS, 3 1-9, (2013).
7. X.Deng, H. Zhang, Q. Ma, Y. Cui, X. Cheng, X. Li, M. Xie, Q. Cheng. Sep. Purif. Technol., 186, 1-9, (2017).
8. L.Dai, F. Sun, Q. Fan, H. Li, K. Yang, T. Guo, L. Zheng, P. Fu. J. Environ. Chem. Eng., 10, 2, 107326, (2022).
9. M.T. Uddin, Y. Nicolas, C. Olivier, W. Jaegermann, N. Rockstroh, H. Junge, T. Toupance. Phys. Chem. Chem. Phys., 19, 19279-19288, (2017).
10. M.M. Jasim, O.A.A. Dakhil, H.I. Abdullah. Solid State Sci., 107, 106342, (2020).
11. T. Sreethawong, S. Ngamsinlapasathian, S. Yoshikawa. Chem. Eng. J., 192, 292-300, (2012).
12. X. Ren, P. Gao, X. Kong, R. Jiang, P. Yang, Y. Chen, Q. Chi, B. Li. J. Colloid Interface Sci., 530, 1-8, (2018).
13. S. Chen, T.T. Qian, L.L. Ling, W. Zhang, B.B. Gong, H. Jiang. ChemSusChem, 13, 5507-5515, (2020).
14. M. Wang, Y. Hu, J. Han, R. Guo, H. Xiong, Y. Yin. J. Mater. Chem. A., 3, 41, (2015).
15. M. Zayed, S. Samy, M. Shaban, A.S. Altowyan, H.S. Hamdy, A.M. Ahmed. Nanomaterials, 12, 6, 989 (2022).
16. X. Qi, G. Su, G. Bo, L. Cao, W. Liu. Surface and Coatings Technology, 272, 25, 79-85? (2015).
17. M. Catauro, E. Tranquillo, G.D. Poggetto, M. Pasquali, A. Dell'Era, S.C. Vecchio. Materials., 11, 12, (2018).
18. А.А. Бузаев, В.В. Жаркова, В.В. Козик. Вестник Технологического университета, 24, 6, 55-59, (2021).
19. В.В. Жаркова, Л.А. Бобкова, К.А. Бектимирова, В.В. Козик. Известия вузов. Физика, 7, 2, 46-51, (2014).
20. P. Jarujamrus, N. Malahom, S. Puchum, R. Meelapsom, M. Amatatongchai, A. Siripinyanond, S. Chairam, C. Kulsing. Talanta, 183, 228-236, (2018).
21. Y.C.Dzyazko, L.N. Ponomareva, Y.M. Volfkovich, V.E. Sosenkin. Russ. J. Phys. Chem., 86, 6, 913-919 (2012).
22. L.P. Bondareva, Y.S. Peregudov, A.A. Gapeev. Prot Met Phys Chem Surf., 58, 22-27, (2022).

23. E.K. Papynov, V.Y. Mayorov, M.S. Palamarchuk, S.Yu. Bratskaya & V.A. Avramenko. J Sol-Gel Sci Technol., 68, 374-386. (2013).
24. L.V. Mora, A. Taylor, S. Paul, R. Dawson, C. Wang, W. Taleb, J. Owen, A. Neville, R. Barker. Surface and Coatings Technology, 342, 48-56, (2018).
25. X. Zhang, P. Yan, B. Zhao, K. Liu, M.C. Kung, H.H. Kung, S. Chen, Z.C. Zhang. ACS Catalysis, 9, 4, 3551-3563, (2019).
26. А.Н. Мурашкевич, А.С. Лавицкая, Т.И. Баранникова, И.М. Жарский. Белорусский государственный технологический университет, 75, 5, 724-728, (2008).
27. M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing Pure and Applied Chemistry, 87, 1051-1069, 2015.

## References

1. G. Thennarasu, A. Sivasamy. Ecotoxicol. Environ. Saf., 134, 412-420, (2016).
2. I. Khan, K. Saeed, I. Khan, Arab. J. Chem., 12, 7, 908-931, (2019).
3. S.D. Dhas, P.S. Maldar, M.D. Patil, A.B. Nagare, M.R. Waikar, R.G. Sonkawade, A.V. Moholkar, Vacuum, 181, 109646, (2020).
4. L.G. Zakharova, L. G. New Materials and Technologies, 15, 2, 45-58, (2021).
5. F. Thema, E. Manikandan, A. Gurib-Fakim, M. Maaza. J. Alloys Compd., 657, 655-661, (2016).
6. M. M. Byranvand, A. N. Kharat, L. Fatholahib, Z. M. Beiranvand, JNS, 3 1-9, (2013).
7. X.Deng, H. Zhang, Q. Ma, Y. Cui, X. Cheng, X. Li, M. Xie, Q. Cheng. Sep. Purif. Technol., 186, 1-9, (2017).
8. L. Dai, F. Sun, Q. Fan, H. Li, K. Yang, T. Guo, L. Zheng, P. Fu. J. Environ. Chem. Eng., 10, 2, 107326, (2022).
9. M. T. Uddin, Y. Nicolas, C. Olivier, W. Jaegermann, N. Rockstroh, H. Junge, T. Toupance. Phys. Chem. Chem. Phys., 19, 19279-19288, (2017).
10. M.M. Jasim, O.A.A. Dakhil, H.I. Abdullah. Solid State Sci., 107, 106342, (2020).
11. T. Sreethawong, S. Ngamsinlapasathian, S. Yoshikawa. Chem. Eng. J., 192, 292-300, (2012).
12. X. Ren, P. Gao, X. Kong, R. Jiang, P. Yang, Y. Chen, Q. Chi, B. Li. J. Colloid Interface Sci., 530, 1-8, (2018).
13. S. Chen, T.T. Qian, L.L. Ling, W. Zhang, B.B. Gong, H. Jiang. ChemSusChem, 13, 5507-5515, (2020).
14. M. Wang, Y. Hu, J. Han, R. Guo, H. Xiong, Y. Yin. J. Mater. Chem. A., 3, 41, (2015).
15. M. Zayed, S. Samy, M. Shaban, A.S. Altowyan, H.S. Hamdy, A.M. Ahmed. Nanomaterials, 12, 6, 989 (2022).
16. X. Qi, G. Su, G. Bo, L. Cao, W. Liu. Surface and Coatings Technology, 272, 25, 79-85? (2015).
17. M. Catauro, E. Tranquillo, G. D. Poggetto, M. Pasquali, A. Dell'Era, S. C. Vecchio. Materials., 11, 12, (2018).
18. A.A. Buzaev, V.V. Zharkova, V.V. Kozik. Bulletin of Technological University, 24, 6, 55-59, (2021).
19. V.V. Zharkova, L.A. Bobkova, K.A. Bektimirova, V.V. Kozik. Izvestiya vuzov. Physics, 7, 2, 46-51, (2014).
20. P. Jarujamrus, N. Malahom, S. Puchum, R. Meelapsom, M. Amatatongchai, A. Siripinyanond, S. Chairam, C. Kulsing. Talanta, 183, 228-236, (2018).
21. Y.C.Dzyazko, L.N. Ponomareva, Y.M. Volfkovich, V.E. Sosenkin. Russ. J. Phys. Chem., 86, 6, 913-919 (2012).
22. L.P. Bondareva, Y.S. Peregudov, A.A. Gapeev. Prot Met Phys Chem Surf., 58, 22-27, (2022).
23. E.K. Papynov, V.Y. Mayorov, M.S. Palamarchuk, S.Yu. Bratskaya & V.A. Avramenko. J Sol-Gel Sci Technol., 68, 374-386. (2013).
24. L.V. Mora, A. Taylor, S. Paul, R. Dawson, C. Wang, W. Taleb, J. Owen, A. Neville, R. Barker. Surface and Coatings Technology, 342, 48-56, (2018).
25. X. Zhang, P. Yan, B. Zhao, K. Liu, M. C. Kung, H. H. Kung, S. Chen, Z.C. Zhang. ACS Catalysis, 9, 4, 3551-3563, (2019).
26. A.N. Murashkevich, A.S. Lavitskaya, T.I. Barannikova, I.M. Zharsky. Belarusian State Technological University, 75, 5, 724-728, (2008).
27. M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing Pure and Applied Chemistry, 87, 1051-1069, 2015.

© **В. А. Ткачук** – аспирант, Химический факультет (ХФ), Национальный Исследовательский Томский Государственный Университет (НИТГУ), Томск, Россия, tk_valeria@bk.ru; **А. А. Бузаев** – кандидат химических наук, ст. науч. сотрудник, ХФ, НИТГУ, buzaev92@icloud.com; **А. М. Захаркива** – аспирант, ХФ, НИТГУ, alex.zakharkiva@gmail.com; **Д. Н. Старицына** – студент, ХФ, НИТГУ, daria.staricina@mail.ru; **С. В. Гандыбина** – студент, ХФ, НИТГУ, sofagand@gmail.com; **Л. П. Борило** – доктор технических наук, профессор, ХФ, НИТГУ, borilo@mail.ru.

© **V. A. Tkachuk** – PhD-student, Faculty of Chemistry (FC), National Research Tomsk State University (NRTSU), Tomsk, Russia, tk_valeria@bk.ru; **A.A. Buzaev** – PhD (Chemical Sci.), Senior Researcher, FC, NRTSU, buzaev92@icloud.com; **A. M. Zakharkiva** – PhD-student, FC, NRTSU, alex.zakharkiva@gmail.com; **D. N. Staritsyna** – Student, FC, NRTSU, daria.staricina@mail.ru; **S. V. Gandybina** – Student, FC, NRTSU, sofagand@gmail.com; **L. P. Borilo** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, FC, NRTSU, borilo@mail.ru.

*УДК 666* *DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_115*

**С. Т. Ермуханова, А. И. Хацринов, С. В. Водопьянова, А. З. Сулейманова**

## МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЛОМА ЛАТУНИ И БРОНЗЫ

*Ключевые слова: металлургические шлаки, бронза, латунь, выщелачивание, серная кислота, цинк, медь, электролит, электровосстановление, промывные воды.*

*Развитие технологий, особенно в сфере электроники, машиностроения и строительства, привело к росту использования цветных, редких и благородных металлов, их сплавов и соединений. Спрос на эти материалы неуклонно растет, стимулируя как добычу руды на новых месторождениях, так и поиск альтернативных источников. Среди них особо выделяется возвратное металлсодержащее сырье – лом, отходы, вторичные ресурсы. В результате многолетней добычи и переработки при производстве черных и цветных металлов образуются горы отходов, часто содержащие множество ценных компонентов. Особый интерес представляют отходы металлического лома латуни и бронзы. Латунь и бронза – это сплавы с высоким содержанием меди, но помимо меди, они содержат значительные количества цинка, а также олова, никеля и другие элементы которые также могут быть извлечены и использованы. При создании способа переработки следует учитывать качественный состав сырья, степени окисления металлов в ломе латуни и бронзы, экологичность и безопасность способа. Изучена и разработана технология получения цинка и меди из отходов латуни и бронзы. В качестве способа выщелачивания использовался сернокислотный, агитационный. По схеме «горячего выщелачивания» латуни, выделяющаяся химическим осаждением металлическая медь состоит из 84 % Cu, 14% Zn, а из бронзы – 81 % Cu, 15% Zn. При выщелачивании бронзы кроме меди и цинка из раствора при его охлаждении осаждается олово с содержанием 70 %. При электровосстановлении растворов осаждается металлическая медь с содержанием основного веществ 99 %. По схеме «холодного» выщелачивания латуни, выделяющаяся химическим осаждением металлическая медь состоит из 58 % Cu, 39% Zn. При электровосстановлении из раствора осаждается медь с содержанием основного веществ 99 %, цинк с содержанием основного веществ 91 %, и частично 6,5 % меди.*

**S. T. Yermukhanova, A. I. Khatcrinov, S. V. Vodopyanova, A. Z. Sulejmanova**

## METHODS OF RECYCLING SCRAP METAL BRASS AND BRONZE

*Keywords: metallurgical slags, bronze, brass, leaching, sulfuric acid, zinc, copper, electrolyte, electroreduction, washing waters.*

*The development of technology, especially in the field of electronics, mechanical engineering and construction, has led to an increase in the use of non-ferrous, rare and noble metals, their alloys and compounds. The demand for these materials is steadily growing, stimulating both the extraction of ore from new deposits and the search for alternative sources. Among them, returnable metal-containing raw materials stand out - scrap, waste, secondary resources. As a result of many years of mining and processing, the production of ferrous and non-ferrous metals produces mountains of waste, often containing many valuable components. Of particular interest are scrap scrap brass and bronze. Brass and bronze are alloys with a high copper content, but in addition to copper, they contain significant amounts of zinc, as well as tin, nickel and other elements that can also be extracted and used. When creating a processing method, one should take into account the qualitative composition of raw materials, the degree of oxidation of metals in scrap brass and bronze, environmental friendliness and safety of the method. The technology for producing zinc and copper from brass and bronze waste has been studied and developed. As a leaching method, sulfuric acid, agitation was used. According to the "hot leaching" scheme of brass, metal copper released by chemical precipitation consists of 84% Cu, 14% Zn, and bronze - 81% Cu, 15% Zn. When leaching bronze, in addition to copper and zinc, tin with a content of 70% precipitates from the solution when it is cooled. During electroreduction of solutions, metallic copper is precipitated with a content of the main substances of 99%. According to the "cold" leaching scheme of brass, the metal copper released by chemical precipitation consists of 58% Cu, 39% Zn. During electroreduction, copper is precipitated from the solution with a content of the main substances of 99%, zinc with a content of the main substances of 91%, and partially 6.5% of copper.*

### Введение

В современном производстве металлов с каждым годом усиливается роль возвратного металлсодержащего сырья [1]. Под термином «возвратное сырье» понимается как вторичное сырье (лом и отходы, которые ранее использовались), так и техногенное сырье (отвалы, шлаки, шламы, хвосты, в основном, горно-металлургического производства), которое может быть использовано повторно. В возвратном металлсодержащем сырье, помимо благородных металлов, также содержатся значительные количества цветных и редких металлов (Ni, Cu, Zn, Co, Sn, W и др.). Идентификация химического состава является основой комплексной переработки металлсодержащего сырья с целью максимального извлечения всех ценных компонентов [2].

Для производства цветных металлов из вторичного сырья широко применяют электрохимические и гидрометаллургические процессы, обеспечивающие высокую селективность извлечения ценных компонентов и комплексность использования сырья, меньшие удельные капитальные затраты и высокую рентабельность переработки сложного и достаточно бедного лома и отходов [2, 3].

Одним из решений проблемы переработки и селективного разделения многокомпонентных сплавов может стать электрохимический способ,

являющийся наиболее популярным за рубежом. Метод позволяет эффективно разделять их по соответствующим продуктам электролиза, основываясь на различиях в электрохимическом поведении меди и легированных металлов [4, 5].

Особое место в решении проблемы комплексного использования вторичного сырья занимают гидрометаллургические технологии [2, 6]. Они характеризуются более высоким качеством и широкой номенклатурой товарной продукции, значительно меньшим расходом топлива и электроэнергии, высокой степенью улавливания отходящих газов и имеют другие преимущества [7].

Промышленные растворители – вода, растворы минеральных кислот, щелочей и солей [8, 9]. В промышленных условиях в качестве растворителей используются кислоты ($H_2SO_4$, HCl, $HNO_3$) и растворы аммиака [8].

В настоящее время в производство вовлекаются запасы минерального сырья, металлические отходы, сложные и маломощные руды, а также продукты их переработки – шлаки, кеки, пыли, возгоны [10].

Интерес к переработке латунного и бронзового лома определяется высоким содержанием в них меди, п, помимо целевого компонента, он также содержат значительное количество цинка. При создании методов переработки следует необходимо учитывать качественный состав сырья, степень окисления металлов в отходах и экологичность безопасного способа [11].

Бронза и латунь – сплавы на основе меди. Кроме того, отдельные марки таких сплавов очень похожи по своему цвету, но при этом их характеристики могут иметь существенные отличия. Основным легирующим элементом в бронзе является олово, в то время как в латуни – цинк. В то же время в основе обоих сплавов лежит один и тот же металл – медь. Бронза, как и латунь, основана на таких металлах, как медь, но подразделяется на совершенно разные категории. Таким образом, бронза может быть оловянной или не содержащая олова, в то время как латунь может быть двухкомпонентной или многокомпонентной [12].

Целью настоящей работы являлась разработка способов получения соединений меди и цинка из отработанных латунных и бронзовых металлургических шлаков.

## Экспериментальная часть

Для поиска способов получения соединений меди и цинка из отработанных латунных и бронзовых металлургических шлаков использовали шлам, представленный ООО «МЕДИАН».

Для определения состава шлаков использовались методы: оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, инфракрасной спектроскопии, рентгенофазового анализа.

Для определения химического состава исходные пробы истирались. В итоге полученные образцы были разделены на две части: истертые (1231а, 1232а) и неистертые (металлофаза) (1231б, 1232б).

В результате определены компоненты в шлаках: ***бронза*** (1231 объедин. проба), %масс.: $TiO_2$ - 0,07, MnO - 0,46, $Na_2O$ - 0,53, $K_2O$ - 0,14, $SiO_2$ - 2,66, MgO -0,93, CaO - 4,40, $Fe_2O_3$ - 1,94, $Al_2O_3$ - 2,82, $P_2O_5$ - <0,1, Zn - 28,49, Ni - 0,38, Cu - 55,69, Cr - 0,087, V - 0,006; ***латунь (***1232 объедин. проба), %масс.: $TiO_2$ - 0,03, MnO - 0,25, $Na_2O$ - 0,48, $K_2O$ - 0,07, $SiO_2$ - 0,95, MgO - 0,50, CaO - 2,70, $Fe_2O_3$ - 1,42, $Al_2O_3$ - 1,97, $P_2O_5$ - <0,1, Zn -53,76, Ni - 0,18, Cu - 37,70, Cr - 0,083, V - 0,006.

Методом инфракрасной спектроскопии в образцах были определены общая сера и углерод, %масс.: $S_{общая}$ – бронза (1231а) - 0,14, бронза (1231б) - 0,029, $C_{общий}$ – бронза (1231а) - 0,54, бронза (1231б) - 0,071; $S_{общая}$ – латунь (1232а) - 0,024, латунь (1232б) - <0,01, $C_{общий}$ – латунь (1232а) - 0,073, латунь (1232б) - 0,034.

В таблице 1 представлены результаты определения фазового состава истертых образцов латуни (La) и бронзы (Br) методом рентгенофазового анализа.

**Таблица 1 – Результаты фазового состава истертых образцов шлама латуни и бронзы методом рентгенофазового анализа**

**Table 1 – Results of the phase composition of worn samples of brass and bronze sludge by X-ray phase analysis**

| Лабораторный № пробы | Наименование образца | Фазовый состав | Содержание, % масс |
|---|---|---|---|
| 1231а | La | ZnO<br>$ZnAl_2O_4$<br>$Zn_2SiO_4$<br>CuO<br>CuZn<br>$Cu_3Zn$ | 75<br>9<br>6<br>1<br>3<br>6 |
| 1232а | Br | ZnO<br>$SiO_2$<br>$Al_2O_3$<br>$Ni_7Cu_3Zn_{10}$<br>$Zn_2(SiO_4)$<br>$CuAl_2O_4$ | 33<br>20<br>9<br>15<br>4<br>19 |
| 1231б | La | $Cu_3Zn$<br>$Fe_{6.8}Zn_{3.2}$<br>Zn<br>ZnO<br>$CuCrO_2$ | 66<br>12<br>2<br>8<br>12 |
| 1232б | Br | ZnO<br>$Cu_2NiZn$<br>$Co_3ZnC$<br>$Zn(Al_{1.9}Fe_{0.1})O_4$<br>$Cu_3Fe_2(SeO_3)_6$<br>$Cu_5Zn_8$<br>$Cu_3Ge$ | 16<br>33<br>41<br>7<br>2<br>1<br>1 |

Для получения сравнительных результатов анализа металлов меди и цинка, выделенных кислотным выщелачиванием из латунных и бронзовых шлаков был использован рентгенофазовый анализ (РФА). Результаты

определения компонентного состава исходных металлических шламов: бронза (без прокаливания): Cu 54 %, Zn 34 %, Sn 5 %, Pb 6 %, бронза (с прокаливанием 1 ч): Cu 31 %, Zn 56 %, Sn 1,5 %, Pb 4 %, бронза (с прокаливанием 8 ч): Cu 26 %, Zn 62 %, Sn 1,3 %, Pb 4 %, латунь (без прокаливания): Cu 19 %, Zn 76 %, Pb 1,8 %, латунь (с прокаливанием 1 ч): Cu 20 %, Zn 70 %, Pb 6 %, латунь (с прокаливанием 8 ч): Cu 15 %, Zn 79 %, Pb 2,4 %.

Рентгенофазовый анализ выявил, что латунный и бронзовый шламы, в основном состоят из сплавов меди с цинком. Состав металлических ломов многокомпонентный, в их входят соединения алюминия, железа, хрома, свинца.

Один из способов извлечения меди и цинка из шлаков - это процесс выщелачивания. При использовании серной кислоты или ее производных, а также аммиачных растворов в качестве выщелачивателя происходит перевод металла в раствор. Окисленные медные руды плохо подходят для обогащения, поэтому их обработка в основном осуществляется с применением гидрометаллургических методов.

Основная схема гидрометаллургической обработки сырья включает три основные операции: выщелачивание, подготовка растворов и извлечении металла из раствора. Цель выщелачивания – перевод извлекаемого металла в раствор путем обработки исходного сырья определенным растворителем, способным эффективно растворять только данный металл.

В качестве растворителей при выщелачивании медьсодержащего сырья используют разбавленную серную кислоту, подкисленные серной кислотой растворы сульфата железа, а также аммиачные растворы [13, 14].

Cu медленно реагирует с HCl и $NH_4OH$. При взаимодействии с HCl образуются хлориды, трудноудаляемые из смеси. При использовании $HNO_3$ в результате взаимодействия с Cu происходит выделение оксидов азота в виде «лисьего хвоста» ($NO_x$) и для их удаления потребуется дополнительная каталитическая очистка выделяющихся газов от $NO_x$.

В качестве способа выщелачивания был выбран сернокислотный, т.к. он является более эффективным, дает меньше побочных продуктов, и не требует дополнительных вложений на их переработку.

Перед проведением процессов агитационного выщелачивания лом латуни подвергался предварительной обработке, состоящей из процессов:

– измельчения латунного шлама (в случае необходимости, в зависимости от партии лома);

– классификации шлама на сите с размером 0,315 мм;

– прокаливания в течение 8 ч при 600 °С.

После этого обожженный продукт подвергался выщелачиванию.

В результате взаимодействия меди и цинка с серной кислотой выделяются металлические медь и цинк и образуется раствор сульфатов меди и цинка, которые можно использовать как электролиты для нанесения покрытий и выделения металлических порошкообразных меди и цинка.

Для выщелачивания меди и цинка из лома латуни рекомендуется использовались два способа. При первом способе «горячий метод» для повышения скорости выщелачивания и снижения затрат на предварительный нагрев смеси используется концентрированная серная кислота. За счет выделения тепла повышается температура выщелачивания до требуемой температуры 80 °С, и за счет разбавления водой концентрация кислоты снижается до 18-25 %. При температуре 80 °С в растворе образуются моногидрат сульфата цинка ($ZnSO_4 \cdot H_2O$) и гидратная медь. Для эффективного извлечения меди из лома, содержащего значительное количество примесей в раствор вводят 9-15 % раствор перекиси водорода. Соотношение между ломом и концентрированной серной кислотой, составляющее 1:1 является оптимальным для обеспечения максимального растворения меди. Процесс проводят при непрерывном перемешивании раствора.

Во втором способе «холодный метод» был использован 0,5М раствор серной кислоты. Выщелачивание проводилось при 20 °С при перемешивании раствора. Соотношение между ломом и серной кислотой поддерживалось 1:6-7.

Образовавшаяся в начале выщелачивания обоими способами металлическая медь представляет собой бурый порошок с вкраплениями металлического цинка (рис. 1).

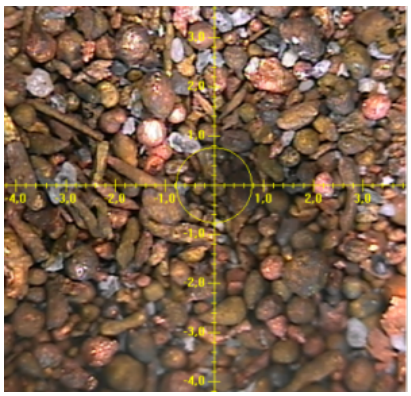


**Рис. 1 – Снимок металлической меди, полученной после выщелачивания лома латуни серной кислотой и перекисью водорода «горячий метод»**

**Fig. 1 – Snapshot of metallic copper obtained after leaching brass scrap with sulfuric acid and hydrogen peroxide "hot method"**

РФА было определено, что медь, выделенная «горячим методом» состоит из Cu 84 %масс., Zn 14 %масс., при использовании «холодного метода» из Cu 58 %масс., Zn 39 %масс. (рис. 2).

В ходе выщелачивания обоими способами образовавшийся осадок (кек) представляет собой серый порошок, состоящий из сульфата цинка и примесей.

Содержание меди зависит от метода выщелачивания. Состав кека, полученный «горячим

методом» – Cu 11 %масс., Zn 62 %масс., «холодным методом» – Cu 30 %масс., Zn 44 %масс. (рис. 3).

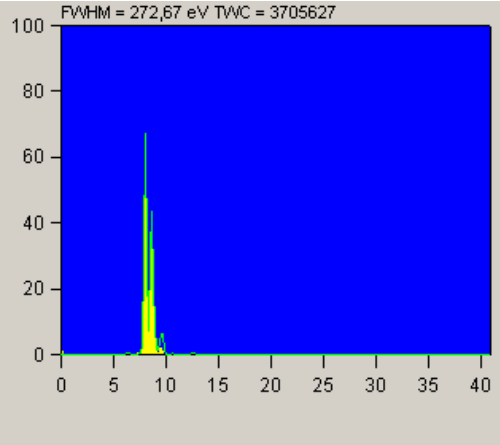



**Рис. 2 – Энергетический спектр количественного определения состава металлической меди, полученной после выщелачивания лома латуни серной кислотой**

**Fig. 2 – Energy spectrum of quantitative determination of composition of metallic copper obtained after brass leaching with sulfuric acid**

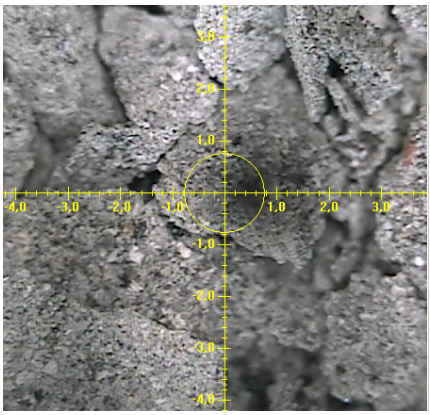


**Рис. 3 – Осадок-шлам (кек) после промывки суспензии – «горячий метод»**

**Fig. 3 – Sediment-sludge (cake) after suspension washing - "hot method"**

Промывные воды, образовавшиеся в ходе выщелачивания можно повторно направлять на выщелачивание или на подготовку растворов.

При растворении бронзы в горячей концентрированной серной кислоте, образуются сульфаты меди, цинка и олова, также могут образоваться и кислые соли.

Условия выщелачивания бронзы идентичны условиям выщелачивания латуни.

РФА было определено, что медь, выделенная «горячим методом» состоит из Cu 81 %масс., Zn 15 %масс., Sn 1,1 %масс.. Состав кек – Cu 11 %масс., Zn 70 %масс.

После удаления нерастворившейся части меди и цинка (первая фильтрации) в растворе при понижении температуры образуется взвесь. Методом РФА определено, что взвесь по химическому составу состоит из олова (Sn 59-70 %масс.). Для ее удаления требуется повторная фильтрация раствора, т.к. при дальнейшем его использования в качестве электролита олово отрицательно влияет на электролиз. Образовавшийся на фильтре осадок олова промывается водой и сушится при 80 °С.

Образовавшиеся в ходе кислотного выщелачивания латуни и бронзы обоими методами растворы после фильтрации можно использовать как электролиты для электрохимического восстановления меди и цинка.

Анализ состава растворов после фильтрации показал, что он содержит сульфата меди – 309,4 г/л, сульфата цинка – 352,5 г/л, свободной серной кислоты 54,4 г/л. Из полученных данных следует, что раствор может быть использован в качестве электролита для нанесения покрытий и выделения металлической меди, так как его состав отвечает стандартному электролиту меднения ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 200-250 г/л, $H_2SO_4$ 50-70 г/л) [15].

Для выделения металлической меди электролиз проводят в течение 2 ч при плотности тока 0,1-0,5 А/дм$^2$ до обесцвечивания электролита. аноды – хромированная сталь или свинец 98-99 % чистоты. Катод – медная пластин. Состав электроосажденной меди – Cu 98-100 % масс..

После этого из этого же электролита проводится восстановление цинка на медной пластинке. Плотность тока 5 А/дм$^2$, время электролиза 30 мин при перемешивании. Малое время электролиза связано с тем, что во время электролиза наблюдается значительное дендритообразование по краям катода, и с течением времени дендриты попадают в электролит. На поверхности медной пластины образовался темный металлический налет. Состав электроосажденного цинка – Zn 91 %масс., Cu 6,5 %масс..

На рис. 4 показаны снимки меди и цинка, электроосажденных из электролитов, полученных после выщелачивания бронзы «холодным методом».

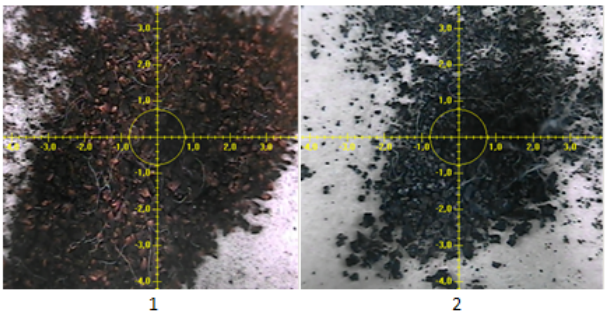



**Рис. 4 – Металлическая медь (1) и цинк (2), полученные электролизом из электролита после выщелачивания лома бронзы серной кислотой «холодным методом»**

**Fig. 4 – Metallic copper (1) and zinc (2) obtained by electrolysis from electrolyte after leaching of bronze scrap with sulfuric acid by the "cold method"**

## Заключение

В лабораторных условиях разработаны способы получения образцов соединений цинка и меди: «горячий» и «холодный» из лома латуни и бронзы. В

качестве способа выщелачивания был выбран сернокислотный, агитационный.

По схеме «горячего» выщелачивания (80 °С) процесс растворения происходит 18-25% серной кислотой, образующейся при разбавлении исходной концентрированной кислоты и воды, входящей в раствор 15 % перекиси водорода, используемой для удаления примесей железа в латуни и бронзы.

При выщелачивании латуни, выделяющаяся химическим осаждением металлическая медь состоит из 84 % Cu, 14% Zn, твердый осадок – 11 % Cu, 62 % Zn.

При выщелачивании бронзы металлическая медь состоит из 81 % Cu, 15% Zn, твердый осадок – 11 % Cu, 70 % Zn. При выщелачивании бронзы кроме меди и цинка из раствора (фильтрата) при его охлаждении осаждается Sn с содержанием 70 %.

При электровосстановлении из электролитов осаждается металлическая медь с содержанием основного веществ 99 %.

По схеме «холодного» выщелачивания (25 °С) для растворения используется 0,5М раствор серной кислоты.

При выщелачивании латуни, выделяющаяся химическим осаждением металлическая медь состоит из 58 % Cu, 39% Zn, твердый осадок – 30 % Cu, 44 % Zn.

При электровосстановлении осаждается металлическая медь с содержанием основного веществ 99 %, металлический цинк с содержанием основного веществ 91 %, и частично 6,5 % меди.

Образующиеся в ходе промывки осадков растворы могут быть возвращены на разбавление кислот и промывных вод.

## Литература


1. М.С. Доронина, Ю.А. Карпов, В.Б. Барановская, С.И. Лолейт, *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, **6**, 82, 70-80 (2016).
2. С.С. Набойченко [и др.]. *Процесс и аппараты цветной металлургии: учебник для вузов*. ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, Екатеринбург, 2005. 700 с.
3. Г.А. Колобов, В.Н. Бредихин, В.М. Чернобаев. *Сбор и обработка вторичного сырья цветных металлов: учебник для вузов*. Металлургия, Москва, 1992. 288 с.
4. С.Г. Мамяченков, О.С. Анисимова Б.В. Колмачихин, Э.Б. Хазиева, *Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований* (Екатеринбург, июнь 5-9, 2017). Тезисы. С.384-387.
5. Н.Е. Агарова, Л.М. Яковлева, А.С. Монахов, А.Р. Давлетшин, Е.С. Захаров. *Научно-практическая конференция с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР»*, (Екатеринбург, октябрь 6-9, 2020). Статья. С.361-364.
6. ИТС 3-2015 *Производство меди*. Бюро НДТ, Москва, 2015. 353 с.
7. Е.С. Кондратьева, А.Ф. Губин, В.А. Колесников, Металлургия цветных металлов, **2**, 29-35 (2017).
8. И.Ф. Худяков [и др.]. *Технология вторичных цветных металлов: учебник для вузов*, Металлургия, Москва, 1981. 280 с.
9. Г.А. Колобов, С.Г. Грищенко, В.И. Пожуев, *Цветная металлургия (Физико-химические и технологические основы): Учебное пособие*, Издательство ЗГИА, Запорожье, 2010. 330 с.
10. Чиркст Д.Э., Чистяков А.А., Черемисина О.В. *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*, **5**, 34-37 (2008).
11. Д.В. Валуев, Р.А. Гизатуллин, *Технология переработки металлургических отходов: учебное пособие*, Томский политехнический университет, Томск, 2012. 196 с.
12. Латунь и бронза: отличия, состав, что лучше, характеристики [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://met-all.org/cvetmet-splavy/bronza/latun-bronza-otlichiya-sostav-chto-luchshe.html, свободный.
13. М.А. Меретуков, К.И. Струков, *Цветные металлы*, **1**, 18-24 (2024).
14. В.В. Максимов, А.Ю. Логинова, *Приоритетные научные направления: от теории к практике*, **7**, 123-129 (2013).
15. *Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник.* В 2-х томах /Под ред. М.А. Шлугера, Машиностроение, Москва, 1985. –Т.1. 240 с.


## References


1. M.S. Doronina, Y.A. Karpov, V.B. Baranovskaya, S.I. Loleit, *Zavodskaya laboratoria. Diagnostics of materials*, **6**, 82, 70-80 (2016).
2. S.S. Naboychenko [et al]. *Process and apparatuses of non-ferrous metallurgy: textbook for universities*. GOU VPO UGTU-UPI, Ekaterinburg, 2005. 700 p.
3. G.A. Kolobov, V.N. Bredikhin, V.M. Chernobaev. *Collection and processing of secondary raw materials of non-ferrous metals: textbook for universities*. Metallurgy, Moscow, 1992. 288 p.
4. S.G. Mamyachenkov, O.S. Anisimova, B.V. Kolmachikhin, E.B. Khazieva, *Fundamental research and applied development of processes of processing and utilisation of technogenic formations* (Ekaterinburg, June 5-9, 2017). Abstracts. P.384-387.
5. N.E. Agarova, L.M. Yakovleva, A.S. Monakhov, A.R. Davletshin, E.S. Zakharov. *Scientific and practical conference with international participation and elements of the school of young scientists 'Prospects of development of metallurgy and mechanical engineering using completed fundamental research and R&D'*, (Ekaterinburg, October 6-9, 2020). Article. P.361-364.
6. ITS 3-2015 *Copper Production*. Bureau of BAT, Moscow, 2015. 353 p.
7. E.S. Kondratyeva, A.F. Gubin, V.A. Kolesnikov, Metallurgy of non-ferrous metals, **2**, 29-35 (2017).
8. I.F. Khudyakov [et al]. *Technology of secondary non-ferrous metals: textbook for universities*, Metallurgy, Moscow, 1981. 280 c.
9. G.A. Kolobov, S.G. Grishchenko, V.I. Pozhuev, *Non-ferrous metallurgy (Physico-chemical and technological bases):Textbook*, ZGIA Publishing House, Zaporozhye, 2010. 330 p.
10. Chirkst D.E., Chistyakov A.A., Cheremisina O.V. *Izvestiya* vysshee *obrazovaniya vysshee obrazovaniya [Izvestia of higher educational institutions. Non-ferrous metallurgy*, **5**, 34-37 (2008).
11. D.V. Valuev, R.A. Gizatullin, *Technology of metallurgical waste processing: textbook*, Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 2012. 196 p.
12. Brass and bronze: differences, composition, what is better, characteristics [Electronic resource]. - Access mode: https://met-all.org/cvetmet-splavy/bronza/latun-bronza-otlichiya-sostav-chto-luchshe.html, free.
13. M.A. Meretukov, K.I. Strukov, *Tsvetnye metalli*, **1**, 18-24 (2024).

14. V.V. Maksimov, A.Yu. Loginova, *Priority scientific directions: from theory to practice*, **7**, 123-129 (2013).

15. *Galvanic coatings in mechanical engineering. Reference book.* In 2 volumes /Edited by M.A. Shluger, Mashinostroenie, Moscow, 1985. -V.1. 240 p.

---

© **С. Т. Ермуханова –** аспирант, кафедра технологии неорганических веществ и материалов (ТНВиМ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, svetok_88-88@mail.ru; **А. И. Хацринов –** д..т.н., проф., зав. каф. ТНВиМ, КНИТУ, khatsrin@mail.ru; **С. В. Водопьянова –** доцент кафедры ТНВиМ КНИТУ, vod-sveta@yandex.ru; **А. З. Сулейманова** – старший преподаватель кафедры ТНВиМ КНИТУ, alsu-sulejmanova@yandex.ru.

© **S. T. Yermukhanova** – PhD-student, Department of Inorganic Substances and Materials Technology (ISMT), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, svetok_88-88@mail.ru; **A. I. Khatsrinov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.)**,** Professor, Head of the ISMT department, KNRTU, khatsrin@mail.ru; **S.V. Vodopyanova –** Associate Professor of the ISMT department, KNRTU, vod-sveta@yandex.ru; **A. Z. Sulejmanova –** Senior lecturer of the ISMT department, KNRTU, alsu-sulejmanova@yandex.ru

УДК 661.728.86 DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_121

**С. М. Романова, Л. А. Фатыхова**

# МЕТОД ПЕРЕРАБОТКИ НЕКОНДИЦИОННЫХ НИТРОЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Ключевые слова: нитроэфир целлюлозы, рекуперация, утилизация, модификация химическим методом, нитратные группы, гидроксильные группы, пропионилнитрат целлюлозы, эмаль, лак, пленкообразователь, укрывистость.*

*С целью получения негорючей основы лакокрасочных материалов были утилизированы некондиционные отходы производства нитратов целлюлозы путем их химической модификации, основанной на реакции переэтерификации функциональных групп нитрата целлюлозы на фрагмент молекулы пропионового хлорангидрида. Получены высокомолекулярные соединения − пропионилнитраты целлюлозы. Физико-химические свойства модификатов в большей части схожие с исходными нитратами целлюлозы, за исключением уменьшения вязкости, связанной с усреднением молекулярно-массового распределения. Снижение количества нитратных групп в прпионилнитратах целлюлозы ввиду замещения их на пропионильный остаток молекулы хлорангидрида обеспечивает понижение горючести полученных продуктов. Приобретенные свойства открывают возможности для применения модификатов в качестве пленкообразователя в производстве эмалей с частичной заменой чистого нитрата целлюлозы. В ходе опытных испытаний выявлено улучшение такой основополагающей характеристики, как укрывистость, что позволяет сократить расход эмали и времени высыхания наряду с сохранением остальных характеристик на уровне ГОСТ 4976-83. Также использование менее горючей основы эмали позволяет повысить пожаробезопасность лакокрасочного производства. Накопление отходов в шламонакопителях или прудах отстойниках представляет угрозу для окружающей среды ввиду эмиссии нитратов целлюлозы в почву и атмосферный воздух и пожароопасности хранения нестабильных энергетических систем. Данный подход позволяет сократить объемы пожароопасного отхода, что способствует снижению негативного воздействия на окружающую среду, а также поддерживает принципы энерго- и ресурсосбережения и устойчивого развития в масштабной химической промышленности. В целом применение модифицированных нитратов целлюлозы открывает новые горизонты для экологически безопасного производства и расширяет возможности использования вторичных материалов.*

**S. M. Romanova, L. A. Fatykhova**

# A METHOD FOR PROCESSING SUBSTANDARD CELLULOSE NITROESTERS

*Keywords: cellulose nitroether, recovery, recycling, chemical modification, nitrate groups, hydroxyl groups, cellulose propionyl nitrate, enamel, varnish, film formulator, hiding power.*

*In order to obtain a nonflammable base of paints and varnishes, non-revertible wastes from the production of cellulose nitrates were recovered by chemical modification based on the transetherification reaction of functional groups of cellulose nitrate to a fragment of a propionic chlorohydride molecule. High molecular compounds, such as cellulose propyonyl nitrates, were obtained. The physico-chemical properties of the modifiers are mostly similar to the initial cellulose nitrates, except for the decrease in viscosity associated with the averaging of the molecular weight distribution. A decrease in the number of nitrate groups in cellulose propionyl nitrates due to their substitution by the propionyl residue of the chlorohydride molecule ensures a decrease in the flammability of the products. The obtained properties open up possibilities for the use of modifiers as a film-forming agent in the production of enamels with partial replacement of pure cellulose nitrate. During the pilot tests, an improvement in such a fundamental characteristic as opacity was revealed, which reduces the consumption of enamel and drying time, along with maintaining other characteristics at the level of GOST 4976-83. Also, the use of a less combustible enamel base makes it possible to increase the fire safety of paint production. The accumulation of waste in sludge accumulators or settling ponds poses a threat to the environment due to the emission of cellulose nitrates into the soil and atmospheric air, and the fire hazard of storing unstable energy systems. This approach makes it possible to reduce the volume of fire hazardous waste, which helps to reduce the negative impact on the environment, supports the principles of energy and resource conservation, and sustainable development in the large-scale chemical industry. In general, the use of modified cellulose nitrates opens up new horizons for environmentally friendly production and expands the possibilities of using secondary materials.*

## Введение

При производстве конденсированных энергетических систем на предприятиях специализированной химии образуется определенный класс отходов, состоящий из нитратов целлюлозы. Эти отходы делятся на кондиционное и некондиционное сырье. Кондиционное сырье используется в качестве источника вторичных ресурсов благодаря существующим технологиям на предприятиях, в то время как некондиционные отходы, представляющие собой нитроцеллюлозосодержащие шламы, накапливаются в шламонакопителях или прудках-отстойниках. Общая масса этих шламов может достигать полумиллиона тонн. Шлам состоит из мелкой фракции нитрата целлюлозы (8 - 50%) и неорганической составляющей, представленной кремнием, карбонатом кальция, оксидами алюминия и железа (10 - 50%). Влажность шлама составляет 50 - 70%. Увлажнённый осадок, полученный из шламонакопителя, имеет торфообразную структуру, и характерный коричневый цвет [1].

Из-за своей высокой устойчивости в природной среде нитрат целлюлозы способен накапливаться в значительных количествах, как в почвах, так и в донных отложениях, что создает серьезную техногенную нагрузку на экосистему, как самого промышленного

объекта, так и его прилегающих территорий. Существуют многочисленные исследования, в которых подробно рассматривается токсичность нитратов целлюлозы. В этих работах оценивались канцерогенные, мутагенные и тератогенные свойства, выявленные при сбросах сточных вод с производств нитратов целлюлозы, с использованием биоиндикаторов, таких как Daphnia similis и Danio rerio. Все это подчеркивает настоятельную необходимость разработки эффективных методов утилизации отходов производства нитратов целлюлозы, которые могут стать жизнеспособной альтернативой существующим практикам накопления и хранения данного типа отходов [2].

Помимо накопления осадков сточных вод, производственные процессы порождают и отходы, представляющие собой нитраты целлюлозы, утрачивающие свои кондиционные свойства по истечении гарантийного срока хранения. Эти опасные материалы, ввиду рисков, связанных с их складированием и долгосрочным хранением, подлежат уничтожению непосредственно на производстве. Уничтожение осуществляется двумя основными методами: сжиганием или контролируемым подрывом. Однако оба этих способа наносят значительный ущерб экологии, так как в процессе высвобождаются токсичные оксиды азота, способные оказывать разрушительное воздействие на окружающую среду и здоровье человека. Это подчеркивает необходимость поиска более безопасных и экологически устойчивых методов утилизации, которые могли бы минимизировать вредное воздействие на природу и сохранить её хрупкое равновесие [3, 4].

Среди методов утилизации устаревших нитратов целлюлозы их химическая модификация на сегодняшний день является наиболее перспективной с точки зрения экологической безопасности и экономической целесообразности.

Из анализа научных исследований [5-10] вырисовывается перспектива, что эффективным решением экологических проблем, связанных с производством нитратов целлюлозы, может стать химическая модификация этих веществ. Этот процесс предполагает использование различных соединений, что позволяет адаптировать свойства получаемого модификата в зависимости от его назначения и области применения. Таким образом, химическая модификация не только открывает новые горизонты для устойчивого использования устаревших нитратов целлюлозы, но и способствует минимизации их негативного воздействия на окружающую среду, превращая проблему в возможность для инновационных решений.

Перспективным является создание новых лакокрасочных материалов путем модификации пленкообразующих полимеров на основе нитратов целлюлозы [11]. Пленкооборазователи − это высокомолекулярные соединения растворы, которых, при переходе из вязкотекучего состояния в твердое способны образовывать адгезированные пленки на поверхности подложки. При этом, чем ниже вязкость исходного полимера, тем более концентрированными получаются лаки из него и тем меньшим количеством слоев можно обойтись при нанесении. Дополнительно в состав лака вводят смолы и пластификаторы. В целом, процесс производства лаковой основы включает в себя несколько последовательных этапов: растворение нитроэфира целлюлозы в органических растворителях, смешивание с пластификаторами и растворами смол, определение вязкости лака, очистка нитролака и его упаковка.

Особенности строения молекул нитратов целлюлозы, заключающиеся в наличие функциональных групп, таких как нитратные и гидроксильные предполагает протекание реакции переэтерификации путем нуклеофильного или электрофильного замещения [12]. В этом процессе могут параллельно происходить четыре основных типа реакций: реакции с самими нитратными группами; реакции с доступными свободными гидроксильными группами; реакции, затрагивающие гликозидные связи, а также раскрытие цикла глюкопиранозы [13 - 14].

С учетом направления производственной деятельности, ориентированного на энергосбережение и рациональное использование ресурсов, а также тенденции перехода к наилучшим доступным технологиям и экономике замкнутого цикла, производство лаковой основы из некондиционных отходов специализированной химии представляется наиболее экологически и экономически выгодным [15].

В связи с этим проведено исследование химической модификации нитрата целлюлозы хлорангидридом пропионовой кислоты и изучена перспектива применения модифицированного продукта — пропионилнитрата целлюлозы (ПНП) — в качестве дополнительного пленкообразователя для эмали марки НЦ-218. В соответствии с ГОСТ 4976-83, эмаль НЦ-218 предназначена для отделки мебели и других деревянных изделий, которые используются в помещениях, с последующим полировкой.

## Экспериментальная часть

Проведены испытания двух опытных образцов нитроэмали, в которых часть пленкообразователя была заменена на пропионилнитрат целлюлозы (ПНЦ) в объемах 10 и 15%. Испытания проводились в соответствии с нормами ГОСТ 29319, ГОСТ Р 51691-2008, ГОСТ 8420, ГОСТ Р 52487, ГОСТ 8784, ГОСТ 6806, ГОСТ 4765, ГОСТ 5233, ГОСТ 15140, ГОСТ 896 и ГОСТ 9.403. Итоги испытаний представлены в таблице 1.

Постоянная часть нитроэмали (масс части): смола 188 (ТУ 6-10-1266-77) - 0,2; смола КМ (ГОСТ 14231-88); - 0,3; эфир гарпиуса (ГОСТ 14201-83) - 0,1; трикрезилфосфат (ГОСТ 5728-76) - 0,4; масло касторовое (ГОСТ 6757-96) -0,17. Состав летучей части, %: бутилацетат (ГОСТ 8931-78) - 10,9; этилацетат (ГОСТ 8981-78) - 15,2; спирт бутиловый (ГОСТ 5208-2013) - 9,5; толуол (ГОСТ 5789-78) - 40; спирт этиловый (ГОСТ 5962-2013) - 11.

**Таблица 1 - Результаты испытания опытных образцов эмали НЦ-218**

**Table 1 - Test results of prototype samples of NTs-218 enamel**

| *Ингредиенты* | *Переменная часть (м.ч.)* | | |
|---|---|---|---|
| | Норма | Опытное | |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1. Лаковый коллоксилин сухой (ГОСТ 5936-73) | 1 | I | II |
| | | 0,9 | 0,85 |
| 2. ПНЦ | - | 0,1 | 0,15 |
| *Наименование показателя* | *Результаты проведенных испытаний* | | |
| 1. Внешний вид лака | Прозрачный, однородный раствор | + | + |
| 2. Внешний вид пленки | Глянцевое, ровное прозрачное однородное покрытие без пузырей, механических включений | + | + |
| 3. Цвет лака по йодометрической шкале, мг/100 см$^3$, не темнее | 20 | 19,81 | 19,98 |
| 4. Массовая доля нелетучих веществ, % | 30 - 34 | 31,12 | 33,14 |
| 5. Условная вязкость при (20,0 ±0,5) °С по вискозиметру типа ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм (или ВЗ-4) | 50 - 85 | 67,19 | 73,12 |
| 6. Время высыхания лака при (20 ± 2) °С до степени 3 ч, не более | 0,75 | 0,68 | 0,71 |
| 7. Эластичность пленки при изгибе, мм, не более | 15 | 14,31 | 14,41 |
| 8. Твердость пленки, условные единицы, не менее, по маятниковому прибору:<br>типа М-3,<br>типа ТМЛ (маятник А) | <br>0,5<br>0,2 | <br>0,54<br>0,29 | <br>0,52<br>0,24 |
| 9. Способность пленки лака шлифоваться и полироваться | Пленка должна выдерживать испытание | + | + |
| 10. Блеск пленки, %<br>не менее<br>не более | <br>60<br>- | <br>61<br>- | <br>67<br>- |
| 11. Условная светостойкость пленки, ч, не менее | 2 | 2,81 | 2,39 |
| 12. Стойкость пленки к статическому воздействию воды при (20 ± 2) °С, ч, не менее | 12 | 12,69 | 12,98 |
| 13. Теплостойкость пленки при (60 ± 2)°С, мин, не менее | 30 | 34 | 38 |

## Обсуждение результатов

Утилизация нитроцеллюлозных шламов способствует снижению экологической нагрузки и позволяет использовать вторичные материалы в производстве, что соответствует современным тенденциям устойчивого развития. Многотоннажный отход оборонно-промышленного комплекса может быть эффективно переработан путем химической модификации, основанной на замещении функциональных групп другими фрагментами. При взаимодействии нитроцеллюлозы с хлорангидридами карбоновых кислот наблюдается снижение вязкости и содержания азота, а также упорядочение молекулярно-массового распределения. Эти изменения оказывают положительное влияние на производство нитролаков, так как повышают их пожаробезопасность и улучшают пластификацию.

Исследования продемонстрировали, что замена части пленкообразователя на пропионилнитрат целлюлозы (ПНЦ) приводит к значительному снижению расхода эмали. Вероятно, это обусловлено молекулярно-массовой однородностью ПНЦ. Если отношение средневесовой и среднечисленной молекулярной массы образца исходного нитрата целлюлозы 4,71, то $K_D$ пропионилнитрата целлюлозы − 2,34. Высокая однородность молекулярной массы способствует равномерному распределению полимерных цепей в пленке, что в свою очередь улучшает механические характеристики, такие как прочность и эластичность. Кроме того, однородная молекулярная структура позволяет достичь более стабильных свойств при

нанесении эмали, что приводит к улучшенной укрывистости и равномерному покрытию поверхности. Это может снизить количество необходимых слоев покрытия, тем самым сокращая расход материалов и время нанесения. Таким образом, использование ПНЦ не только повышает укрывистость, но и оптимизирует расход материалов, что является важным аспектом в производстве лакокрасочных изделий.

В результате проведенных исследований были изготовлены опытные образцы нитроэмали марки НЦ-218. Состав пленкообразователя для образца I включал: лаковый сухой коллоксилин – 0,9; ПНЦ – 0,1 (в массовых долях). Состав пленкообразователя для образца II состоял из: лакового сухого коллоксилина – 0,85; ПНЦ – 0,15 (в массовых долях). Полученные образцы нитроэмали прошли испытания на соответствие требованиям ГОСТ Р 51691-2008 и ГОСТ 6631-74. (табл. «Результаты испытания опытных образцов эмали НЦ-218».

Результаты испытаний образцов с частичной заменой пленкообразователя на ПНЦ полностью соответствуют требованиям ГОСТ Р 51691-2008 и ГОСТ 6631-74. Таким образом, можно сделать вывод, что использование модифицированных некондиционных нитратов целлюлозы в составе нитроэмалей не только не ухудшает свойств пленки в соответствии с требованиями ГОСТ, но и снижает затраты на производство. Кроме того, этот подход помогает решить проблему накопления и хранения, пожароопасных многотоннажных отходов специальных производств, что, безусловно, представляет интерес как вариант ресурсосбережения и замкнутого цикла производства.

Полученные результаты исследования имеют практическое значение. Основываясь на них можно улучшить характеристики нитропленки, не ухудшая ее качества. В частности, возможно, добиться таких положительных свойств, как пониженная горючесть и сокращение расхода эмали при производстве благодаря улучшенной укрывистости, обусловленной повышенной молекулярно-массовой однородностью ПНЦ.

## Литература


1. З.Т. Валишина, М.А. Романова, Г.Х. Гафарова,
Вестник технологического университета, 20, 9, 140-143 (2017).
2. S.Chatterjee, U. Deb, S. Datta, C. Walther, Chemosphere, 184, 438—451 (2017).
3. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь. Под ред. академика Б.П. Жукова. Москва, Янус-К, 2000. 596 с.
4. В.Г. Борбузанов, Е.Л. Матухин, З.Т. Валишина, Г.Н. Галиуллина, А.В. Косточко, Вестник технологического университета, 18, 18, 80-86 (2015) .
5. С.М. Романова, А.М. Мадякина, Д. И. Сабирова, Химия растительного сырья, 2, 19-34 (2017).
6. Романова С.М., Фатыхова Л.А., Сабирова Д.И, Вестник Казанского технологического университета, 16, 4, 129-131 (2013).
7. А.Е. Голубев, С.А. Кувшинова, В.А. Бурмистров, Российский химический журнал, 59, 5, 98-112 (2015).
8. С.А. Кувшинова, А.Е. Голубев, В.А. Бурмистров, Российский химический журнал, 60, 1, 69-84 (2016).
9. С.М. Романова, Л.А. Фатыхова, Известия высших учебных заведений, 64, 5, 30-34 (2021).
10. С.М. Романова, Л.А. Фатыхова, К.Н. Мартышкин, *Вестник КТУ*, 20, 13, 5-11 (2017).
11. С.М. Романова, А.М. Мадякина, Н.Б. Завьялова, Вестник Технологического университета, 22, 8, 95-98 (2019).
12. С.М. Романова Л.А. Фатыхова, Вестник технологического университет, 26, 12, 23-30 (2023).
13. С.М. Романова, Л.А. Фатыхова, *Журнал Сибирского Федерального Университета. Химия*, 7, 1, 151-158 (2014).
14. С.М. Романова, Л.А. Фатыхова, Вестник технологического университета, 22, 2, 109-114 (2019).
15. А.М. Мадякина, С.М. Романова, Н.А. Чеканова, М.Х. Бухарметов, Ю.С. Константинова, Современные технологии в области защиты окружающей среды и техносферной безопасности (Казань, Республика Татарстан 21-22 марта 2023). Изд-во КНИТУ, 2023, 676-683.


## References


1. Z.T. Valishina, M.A. Romanova, G.H. Gafarova, *Herald of Technological University*, 20, 9, 140-143 (2017).
2. S. Chatterjee, U. Deb, S. Datta, C. Walther, Chemosphere, 184, 438-451 (2017).
3. Energetic condensed systems. A concise encyclopaedic dictionary. Edited by Academician B.P. Zhukov. Moscow, Janus-K, 2000. 596 p.
4. V.G. Borbuzanov, E.L. Matukhin, Z.T. Valishina, G.N. Galiullina, A.V. Kostochko, *Herald of Technological University*, 18, 18, 80-86 (2015) .
5. S.M. Romanova, A.M. Madyakina, D.I. Sabirova, Chemistry of plant raw materials, 2, 19-34 (2017).
6. S.M. Romanova, L.A. Fatykhova, D.I. Sabirova, *Herald of Kazan Technological University*, 16, 4, 129-131 (2013) .
7. A.E. Golubev, S.A. Kuvshinova, V.A. Burmistrov, Russian Chemical Journal, 59, 5, 98-112 (2015).
8. S.A. Kuvshinova, A.E. Golubev, V.A. Burmistrov, Russian Chemical Journal, 60, 1, 69-84 (2016).
9. S.M. Romanova, L.A. Fatykhova, Izvestiya vysshee obrazovaniya vysshee obrazovaniya, 64, 5, 30-34 (2021).
10. S.M. Romanova, L.A. Fatykhova, K.N. Martyshkin, *Herald of Technological University*, 20, 13, 5-11 (2017).
11. S.M. Romanova, A.M. Madyakina, N.B. Zavyalova, *Herald of Technological University*, 22, 8, 95-98 (2019).
12. S.M. Romanova, L.A. Fatykhova, *Herald of Technological University*, 26, 12, 23-30 (2023).
13. S.M. Romanova, L.A. Fatykhova, *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 7, 1, 151-158 (2014).
14. S.M. Romanova, L.A. Fatykhova, *Herald of Technological University*, 22, 2, 109-114 (2019).
15. A.M. Madyakina, S.M. Romanova, N.A. Chekanova, M.H. Bukharmetov, Y.S. Konstantinova, *Modern technologies in the field of environmental protection and technosphere safety* (Kazan, Republic of Tatarstan 21-22 March 2023). KNITU Publishing House, 2023, 676-683.



© **С. М. Романова –** к.х.н., доцент кафедры Инженерной экологии (ИЭ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, romsvetlana80@mail.ru; **Л. А. Фатыхова –** к.х.н., доцент, кафедра ИЭ, КНИТУ, berlina87@yandex.ru.

© **S. M. Romanova** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Department of Environmental Engineering (EE), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, romsvetlana80@mail.ru; **L. A. Fatykhova** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, the EE department, KNRTU, berlina87@yandex.ru.

УДК 532.72+544.726 DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_125

**А. И. Разинов, А. В. Клинов**

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИФФУЗИЯ В СПЛОШНОЙ ФАЗЕ ПРИ ИОННОМ ОБМЕНЕ

*Ключевые слова: диффузия, ионный обмен, коэффициенты многокомпонентной диффузии, коэффициенты массоотдачи.*

*Наиболее сложной составляющей математической модели ионного обмена является описание кинетики процесса, для чего в инженерной практике используются уравнения массоотдачи каждой из фаз. Расчет коэффициентов массоотдачи требует знания коэффициентов молекулярной диффузии относительно границы раздела фаз. Если для ионита выражения, связывающие эти коэффициенты с коэффициентами диффузии отдельных ионов, приводятся в литературе, то для сплошной фазы обоснованные выражения отсутствуют. В данной работе путем решения системы уравнений потоков каждого вида ионов и условия электронейтральности раствора получены выражения для коэффициентов молекулярной диффузии относительно границы раздела фаз в сплошной фазе при ионном обмене. Рассмотрены многокомпонентный и бинарный случаи. Показано отличие этих выражений от известных как для фазы ионита, так и для раствора при растворении в нем вещества. Выявлена существенная зависимость для коэффициентов молекулярной диффузии относительно границы раздела фаз в сплошной фазе от концентраций и зарядов ионов, участвующих в ионном обмене, а также от их нумерации. На ряде примеров для двухкомпонентного случая рассмотрены предельные изменения коэффициентов диффузии при стремлении долей компонентов к нулю и единице. Для трехкомпонентного случая показана на графиках зависимость элементов матрицы коэффициентов многокомпонентной диффузии от соотношения долей компонентов, продемонстрировано, что недиагональные элементы матрицы могут быть как положительными, так и отрицательными, как быть меньше диагональных, так и превышать их. Определен способ нумерации компонентов позволяющий минимизировать недиагональные элементы матрицы коэффициентов многокомпонентной диффузии.*

**A. I. Razinov, A. V. Klinov**

# MOLECULAR DIFFUSION PHENOMENA OF ION EXCHANGE IN THE BULK PHASE

*Keywords: diffusion, ion exchange, multicomponent diffusion coefficients, mass transfer coefficients.*

*The most complex component of the mathematical model of ion exchange is the description of the kinetics of the process, for which the mass transfer equations for each phase are used in engineering practice. Calculation of the mass transfer coefficients requires knowledge of the coefficients of molecular diffusion relative to the phase boundary. If for the ion exchanger the expressions relating these coefficients to the diffusion coefficients of individual ions are given in the literature, then for the continuous phase there are no substantiated expressions. In this paper, by solving the system of equations for the flows of each type of ion and the condition of electroneutrality of the solution, expressions are obtained for the coefficients of molecular diffusion relative to the phase boundary in the continuous phase during ion exchange. Multicomponent and binary cases are considered. The difference between these expressions and those known both for the ion exchanger phase and for the solution when a substance is dissolved in it is shown. A significant dependence is revealed for the coefficients of molecular diffusion relative to the phase boundary in the continuous phase on the concentrations and charges of the ions participating in the ion exchange, as well as on their numbering. A number of examples for the two-component case are used to examine the limiting changes in diffusion coefficients when the mole fractions of the components tend to zero and one. For the three-component case, the graphs show the dependence of the elements of the matrix of multicomponent diffusion coefficients on the ratio of the component fractions; it is demonstrated that the off-diagonal elements of the matrix can be both positive and negative, both smaller than the diagonal ones and greater than them. A method for numbering components is determined that allows minimizing the off-diagonal elements of the matrix of multicomponent diffusion coefficients.*

Процесс ионного обмена широко используется в различных отраслях промышленности, в основном, для водоподготовки с целью ее умягчения или обессоливания [1-4]. Обоснованный выбор ионообменного аппарата, его проектный расчет, а также определение оптимальных условий проведения процесса возможны лишь на основе адекватной математической модели. Наиболее сложной составляющей такой модели является описание кинетики процесса, что в свою очередь требует знания уравнений массопереноса в ионите и растворе [5]. В инженерных расчетах, как правило, используются уравнения массоотдачи в каждой из фаз. При расчете коэффициентов массоотдачи требуются коэффициенты молекулярной диффузии, определенные относительно границы раздела фаз (матрицы коэффициентов в многокомпонентном случае) [5, 6]. Выражения для коэффициентов молекулярной диффузии в ионите приведены в [7-9], где они определены через коэффициенты диффузии отдельных ионов (эйнштейновские коэффициенты диффузии $D_i$, характеризующие средний квадрат смещения частиц компонента i за единицу времени в равновесных условиях [6, 10, 11]).

В сплошной фазе обоснованные выражения для коэффициентов молекулярной диффузии относительно границы раздела фаз при ионном обмене, на наш взгляд, отсутствуют. Различные авторы предлагают использовать для расчета коэффициентов массоотдачи либо эйнштейновский коэффициент диффузии поглощаемого ионитом иона [8], либо коэффициент диффузии, определяемый при растворении вещества [9, 12, 13]. В [7] приведено аналитическое решение для профилей концентраций в частном случае двух одновалентных ионов при использовании пленочной модели массоотдачи. Однако эта модель применима лишь для качественного анализа [6], кроме

того, выражения для коэффициента диффузии относительно границы раздела фаз в [7] не приводится.

Целью данной работы является получение выражений для коэффициентов молекулярной диффузии относительно границы раздела фаз в сплошной фазе при ионном обмене, позволяющих использовать их в расчетах коэффициентов массоотдачи. Поскольку концентрация ионов при водоподготовке, как правило, незначительна, будем использовать приближение бесконечно разбавленного раствора.

Рассмотрим многокомпонентный случай: n – число различных ионов в растворе, k –число ионов, участвующих в ионном обмене. Запишем поток ионов сорта i за счет молекулярного переноса в соответствии с уравнением Нернста-Планка

$$J_i = -D_i\nabla c_i - D_i c_i z_i (F\nabla\varphi / RT),\ i = \overline{1,n}, \quad (1)$$

где $\nabla c_i$ – градиент концентрации ионов сорта i, $z_i$ – заряд иона сорта i, F – постоянная Фарадея, $\nabla\varphi$ – градиент потенциала электрического поля, возникающего за счет перераспределения зарядов при диффузии ионов (диффузионного потенциала), R – универсальная газовая постоянная, T – температура. Обозначим для дальнейшего сокращения записи выражение в круглых скобках буквой w. Условие электронейтральности раствора будет иметь вид

$$\sum_{i=1}^{n} c_i z_i = 0 \quad (2)$$

Суммарный поток заряда из раствора в ионит и обратно будет равен нулю (электронейтральность ионита), потоки ионов, не участвующих в ионном обмене, также равны нулю

$$\sum_{i=1}^{k} J_i z_i = 0, (3) \qquad J_i = 0,\quad i = \overline{k+1,n}. \quad (4)$$

Подставим (1) в (3) и найдем величину в круглых скобках w

$$w = -\left(\sum_{i=1}^{k} D_i z_i \nabla c_i\right) \Big/ \left(\sum_{i=1}^{k} D_i c_i z_i^2\right) \quad (5)$$

Подставив (1) в (4) можно выразить

$$\nabla c_i = -c_i z_i w,\ i = \overline{k+1,n}. \quad (6)$$

Применим дифференциальный оператор Гамильтона к соотношению (2) и найдем $\nabla c_k$, что в последствии позволит совместно с (3) сократить размер квадратной матрицы коэффициентов многокомпонентной диффузии, а в частном случае k=2 она выродится в единственный коэффициент диффузии.

$$\nabla c_k = -\sum_{i=1,i\neq k}^{n} z_i \nabla c_i / z_k. \quad (7)$$

Подставим (6) в (7), тогда

$$\nabla c_k = -\sum_{i=1}^{k-1} z_i \nabla c_i / z_k + \sum_{i=k+1}^{n} c_i z_i^2 w / z_k \quad (8)$$

Полученное соотношение (8) используем в (5)

$$w = -\frac{\sum_{i=1}^{k-1} D_i z_i \nabla c_i - D_k\left(\sum_{i=1}^{k-1} z_i \nabla c_i - \sum_{i=k+1}^{n} c_i z_i^2 w\right)}{\sum_{i=1}^{k} D_i c_i z_i^2} =$$

$$= -\frac{\sum_{i=1}^{k-1} (D_i - D_k) z_i \nabla c_i}{\sum_{i=1}^{k} D_i c_i z_i^2 + D_k \sum_{i=k+1}^{n} c_i z_i^2}. \quad (9)$$

Найденное выражение для w подставим в (1)

$$J_i = -D_i\nabla c_i + D_i c_i z_i \frac{\sum_{i=1}^{k-1} (D_i - D_k) z_i \nabla c_i}{\sum_{i=1}^{k} D_i c_i z_i^2 + D_k \sum_{i=k+1}^{n} c_i z_i^2} =$$

$$= -D_i\nabla c_i \frac{\sum_{l=1}^{k} D_l c_l z_l^2 + D_k \sum_{l=k+1}^{n} c_l z_l^2 - c_i z_i^2 (D_i - D_k)}{\sum_{l=1}^{k} D_l c_l z_l^2 + D_k \sum_{l=k+1}^{n} c_l z_l^2} +$$

$$+ \frac{D_i c_i z_i \sum_{j=1, j\neq i}^{k-1} (D_j - D_k) z_j \nabla c_j}{\sum_{l=1}^{k} D_l c_l z_l^2 + D_k \sum_{l=k+1}^{n} c_l z_l^2},\ \overline{i = 1,\ k-1} \quad (10)$$

Как видно из полученного уравнения (10), поток каждого иона раствора, участвующего в ионном обмене, зависит от градиентов концентраций всех таких ионов за исключением последнего, градиент концентрации которого выражен через других (7). Потоки найдены в системе отчета, связанной с границей раздела фаз ионит-раствор, что следует из условий (3), (4) и отражается в дальнейшем верхним индексом «г». Потоки можно записать с использованием матрицы коэффициентов многокомпонентной диффузии

$$J_i^{\Gamma} = -\sum_{j=1}^{k-1} D_{ij}^{\Gamma} \nabla c_j,\ i = 1, k-1. \quad (11)$$

Диагональные $D_{ii}^{\Gamma}$ и недиагональные $D_{ij}^{\Gamma}$ элементы матрицы с учетом (10) можно записать

$$D_{ii}^{\Gamma} = D_i \frac{\sum_{l=1, l\neq i}^{k} D_l c_l z_l^2 + D_k c_i z_i^2 + D_k \sum_{l=k+1}^{n} c_l z_l^2}{\sum_{l=1}^{k} D_l c_l z_l^2 + D_k \sum_{l=k+1}^{n} c_l z_l^2},$$

$$D_{ij}^{\Gamma} = -\frac{D_i c_i z_i z_j (D_j - D_k)}{\sum_{l=1}^{k} D_l c_l z_l^2 + D_k \sum_{l=k+1}^{n} c_l z_l^2},\ i, j = \overline{1, k-1}. \quad (12)$$

В частном случае, когда число ионов, участвующих в ионном обмене, равно двум (k=2), матрица (12) вырождается в единственный коэффициент диффузии относительно границы раздела фаз

$$D_{ll}^{\Gamma} = D_1 D_2 \sum_{i=1}^{n} c_i z_i^2 \Big/ \left( \sum_{i=1}^{2} D_i c_i z_i^2 + D_2 \sum_{i=3}^{n} c_i z_i^2 \right). \quad (13)$$

Эйнштейновские коэффициенты диффузии $D_i$ можно выразить через ионные проводимости соответствующих ионов $\lambda_i$ [12, 14]. Поскольку уравнения (1) записывались в приближении бесконечно разбавленного раствора, то и значения ионных проводимостей также следует брать при тех же условиях. Данные для водных растворов приводятся в [12, 14] и другой справочной литературе.

Часто для описания ионного обмена используют коэффициент диффузии при растворении вещества, состоящего из катионов (K) и анионов (A) [12, 13]. Используя все предыдущие рассуждения и уравнения, выражение для него можно получить, заменив условия (3), (4) на

$$J_A z_A + J_K z_K = 0, \quad (14)$$

так как в этом случае возникающий градиент потенциала электрического поля будет выравнивать потоки зарядов катионов и анионов, приводя к единому коэффициенту диффузии электролита $D^{Э}$ [15]

$$D^{Э} = D_A D_K (|z_A| + z_K) / (D_A |z_A| + D_K z_K) \quad (15)$$

Рассмотрим для примера простейший случай катионного обмена между водным раствором NaCl и ионитом, содержащим $H^+$. Присвоим следующие номера ионам: $Na^+$ – 1, $H^+$ – 2, $Cl^-$ – 3. Обозначим концентрацию электролита $c_Э$, которая в соответствии с (2) будет равна $c_3$, а доли катионов от общего их количества $x_1$ и $x_2$. Тогда

$$D_{ll}^{\Gamma} = \frac{D_1 D_2 c_Э (x_1 + x_2 + 1)}{c_Э (D_1 x_1 + D_2 x_2 + D_2)} = \frac{2 D_1 D_2}{D_1 x_1 + D_2 (x_2 + 1)} \quad (16)$$

Как видно, этот коэффициент в отличие от (15) зависит от соотношения концентраций катионов в растворе. Рассмотрим два предельных случая:

$$x_1 \to 0, x_2 \to 1 \quad D_{ll}^{\Gamma} = D_1, \quad (17)$$

$$x_1 \to 1, x_2 \to 0 \quad D_{ll}^{\Gamma} = \frac{2 D_1 D_2}{D_1 + D_2}. \quad (18)$$

Коэффициенты диффузии отдельных ионов в воде при бесконечном разбавлении и T=298K возьмем из [15]: $D_1 = 1.33 \cdot 10^{-9}$ м$^2$/с, $D_2 = 9.31 \cdot 10^{-9}$ м$^2$/с, $D_3 = 2.03 \cdot 10^{-9}$ м$^2$/с. Тогда

для случая (17) $D_{ll}^{\Gamma} = 1.33 \cdot 10^{-9}$ м$^2$/с,

для случая (18) $D_{ll}^{\Gamma} = 2.33 \cdot 10^{-9}$ м$^2$/с.

Коэффициент диффузии $D_{ll}^{\Gamma}$ определяет поток 1-го компонента (в данном случае $Na^+$) в соответствии с (11) как множитель перед антиградиентом его концентрации. Если потребуется определить поток ионов $H^+$, то следует перенумеровать компоненты $H^+$ – 1, $Na^+$ –2 и тогда

для случая (17) $D_{ll}^{\Gamma} = 9.31 \cdot 10^{-9}$ м$^2$/с,

для случая (18) $D_{ll}^{\Gamma} = 2.33 \cdot 10^{-9}$ м$^2$/с.

Этим коэффициенты диффузии относительно границы раздела фаз отличаются от коэффициентов взаимной (бинарной) диффузии в среднеобъемной системе отсчета, которые одинаковы для обоих компонентов [6, 10-12]. Объясняется это тем, что при ионном обмене градиенты концентраций первого и второго компонентов не равны друг другу с противоположным знаком, как их потоки, а подчиняются соотношению (7).

Из вышесказанного можно сделать вывод о том, что чем больше коэффициент диффузии данного иона, участвующего в ионном обмене, тем меньше градиент его концентрации. Это подтверждается найденными в [7] профилями концентраций одновалентных ионов в рамках пленочной модели массоотдачи.

Коэффициент диффузии электролита, определяемый (15) для растворения соли NaCl в воде при бесконечном разбавлении, будет равен $1.61 \cdot 10^{-9}$ м$^2$/с.

Рассмотрим еще один пример: водный раствор гидрокарбоната кальция $Ca(HCO_3)_2$. Данная соль преимущественно определяет карбонатную (временную) жесткость воды, для устранения которой часто применяют процесс ионного обмена. Отличие от рассмотренного ранее примера при расчете коэффициентов диффузии относительно границы раздела фаз будет заключаться в двухвалентности иона $Ca^{+2}$. Обозначим $Ca^{+2}$ – 1, $H^+$ – 2, $HCO_3^-$ – 3. Коэффициенты диффузии в воде при бесконечном разбавлении и T=298K возьмем из [15] $D_1 = 0.79 \cdot 10^{-9}$ м$^2$/с, а $D_3$ найдем по [12, 15] через ионную проводимость $\lambda_i^0$, м$^2$/(Ом·моль) при бесконечном разбавлении

$$D_i = \frac{\lambda_i^0 RT}{F^2 |z_i|} = 8.93 \cdot 10^{-10} \lambda_i^0 T / |z_i|, \text{ м}^2/\text{с} \quad (19)$$

$D_3 = 1.18 \cdot 10^{-9}$ м$^2$/с. Тогда

для случая (17) $D_{ll}^{\Gamma} = 0.79 \cdot 10^{-9}$ м$^2$/с,

а случай (18) приобретет вид

$$D_{ll}^{\Gamma} = \frac{3 D_1 D_2}{2 D_1 + D_2}, \quad (20)$$

$D_{ll}^{\Gamma} = 2.03 \cdot 10^{-9}$ м$^2$/с.

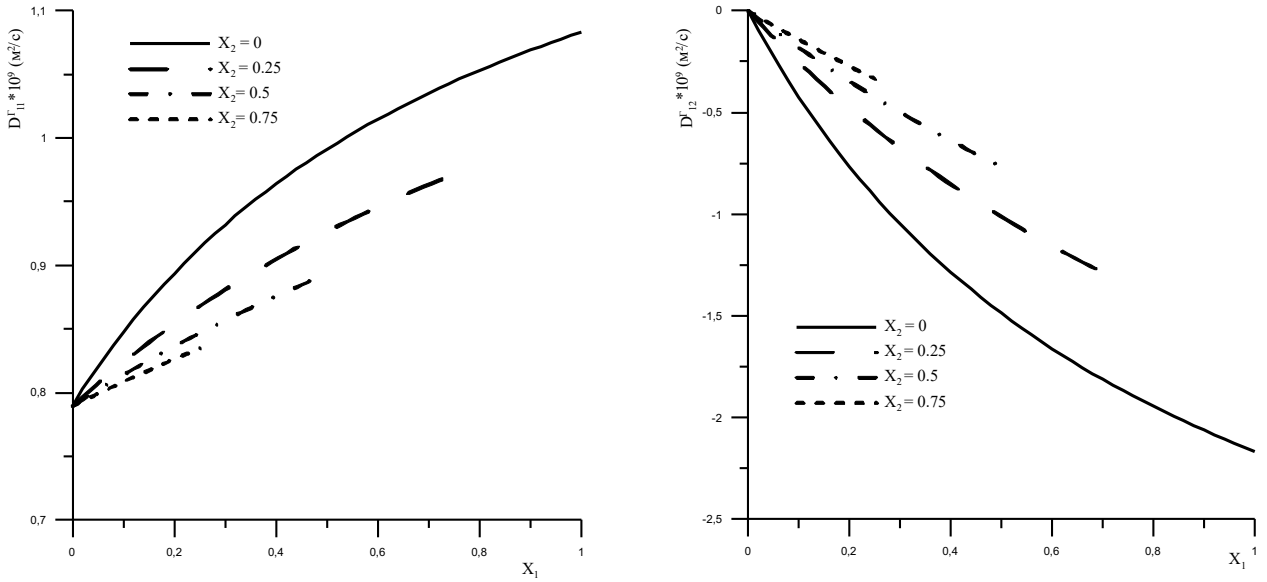
Если перенумеровать компоненты $H^+$ – 1, $Ca^{+2}$ –2, тогда

для случая (17) $D_{ll}^{\Gamma} = 9.31 \cdot 10^{-9}$ м$^2$ / с,

для случая (18) $D_{ll}^{\Gamma} = 1.46 \cdot 10^{-9}$ м$^2$ / с.

Коэффициент диффузии электролита, определяемый (15) для растворения соли $Ca(HCO_3)_2$ в воде при бесконечном разбавлении, будет равен $1.01 \cdot 10^{-9}$ м$^2$ / с.

Рассмотрим пример ионного обмена, в котором участвуют не два, а три катиона: обмен ионов $Ca^{+2}$ из водного раствора гидрокарбоната кальция на содержащиеся в ионите катионы $H^+$ и $Na^+$. Такие иониты часто используются на практике при умягчении воды с целью снижения ее кислотности. Поскольку число катионов, участвующих в ионном обмене, k=3 из уравнения (11) следует необходимость расчета матрицы коэффициентов многокомпонентной диффузии 2×2 по (12). Допустим нам необходимо найти поток ионов $Ca^{+2}$, пронумеруем компоненты следующим образом: $Ca^{+2}$ – 1, $H^+$ – 2, $Na^+$ – 3, $HCO_3^-$ – 4 (k=3, n=4). Обозначим, как и для бинарного случая, доли катионов от их общего количества $x_i$. На рис. 1 показано, как меняются диагональный $D_{ll}^{\Gamma}$ и недиагональный $D_{12}^{\Gamma}$ элементы матрицы в зависимости от $x_1$ при фиксированных значениях $x_2$ ($x_3$ находится из суммы долей равной 1, а $c_4$ из соотношения (2)).




а б

**Рис. 1 – Зависимость диагонального а) и недиагонального б) элементов матрицы коэффициентов трехкомпонентной диффузии от доли 1-го компонента при фиксированных долях 2-го ($Ca^{+2}$ – 1, $H^+$ – 2, $Na^+$ – 3)**

**Fig. 1 – Dependence of diagonal (a) and non-diagonal (b) elements of the coefficients matrix of three-component diffusion coefficients on the share of the 1st component at fixed shares of the 2nd component ($Ca^{+2}$ – 1, $H^+$ – 2, $Na^+$ – 3)**

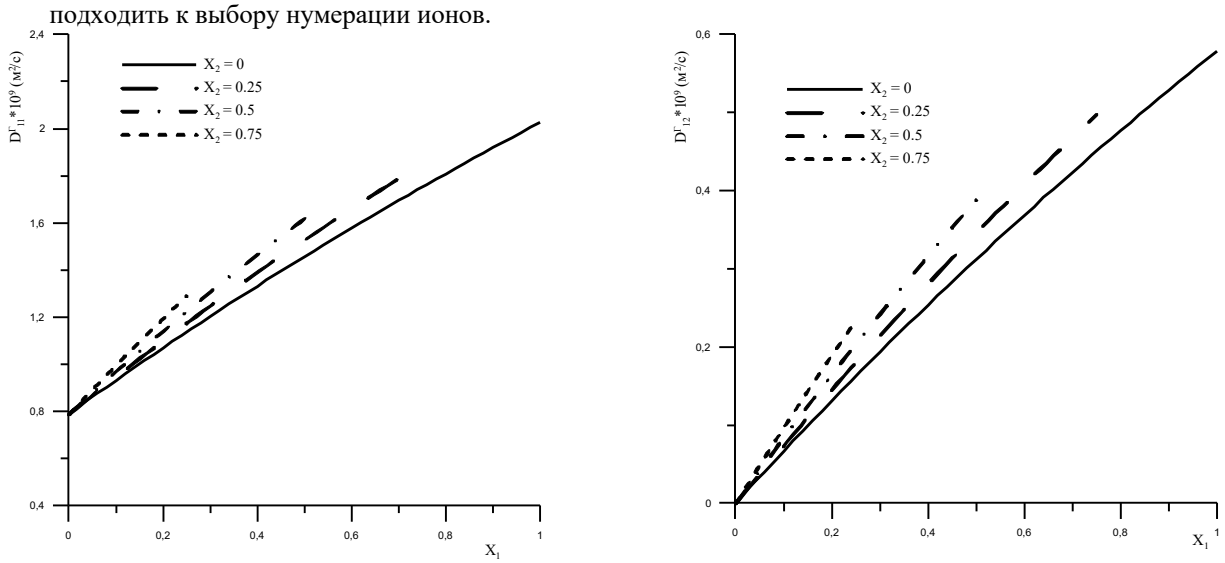
Как и в бинарном случае существенное влияние на величину коэффициентов диффузии, а в многокомпонентном случае и на знак недиагональных элементов оказывает нумерация компонентов. Покажем на примере, поменяв нумерацию только 2-го и 3-го компонентов: $Ca^{+2}$ – 1, $Na^+$ – 2, $H^+$ – 3. Зависимости $D_{ll}^{\Gamma}$ и $D_{12}^{\Gamma}$ для такого варианта отображены на рис. 2.

Как видно из соотношения (12), при желании уменьшить модуль недиагональных элементов матрицы необходимо в качестве j-го и k-го компонентов выбирать, если это возможно, компоненты с близкими эйнштейновскими коэффициентами диффузии.

По результатам работы можно сделать следующие ***выводы***:

1. Получены выражения для матрицы коэффициентов многокомпонентной диффузии относительно границы раздела фаз при ионном обмене для жидкой фазы через коэффициенты диффузии отдельных ионов (12);
2. Показано, что в частном случае, когда в ионном обмене участвуют лишь два иона, матрица вырождается в единственный коэффициент (13);
3. Как элементы матрицы (12), так и коэффициент (13) зависят от соотношения концентраций, зарядов ионов и их нумерации;
4. На примерах показано, что эта зависимость может быть весьма существенной и коэффициенты (13) отличаются от коэффициента диффузии при растворении электролита (15);
5. При использовании полученных выражений для расчета коэффициентов массоотдачи

(матриц коэффициентов в многокомпонентном случае) необходимо очень внимательно подходить к выбору нумерации ионов.




а б

**Рис. 2 – Зависимость диагонального а) и недиагонального б) элементов матрицы коэффициентов трехкомпонентной диффузии от доли 1-го компонента при фиксированных долях 2-го ($Ca^{+2}$ – 1, $H^+$ – 2, $Na^+$ – 3)**

**Fig. 2 – Dependence of diagonal (a) and non-diagonal (b) elements of the coefficients matrix of three-component diffusion coefficients on the share of the 1st component at fixed shares of the 2nd component ($Ca^{+2}$ – 1, $H^+$ – 2, $Na^+$ – 3)**

## Литература


1. K. Judith, C. Reinhold, R. Dietmar, J. *Agricult. Food Chem.*. **59,** 1, 22–42 (2011) DOI: 10.1021/jf1032203.
2. S.A. Parsons *Water Res*., **34**, 8, 2369–2375 (2000).
3. F. Al-Sheikh, C. Moralejo, M. Pritzker, W. A. Anderson, A. Elkamel, *Sep. Sci. Technol*., **56**, 3, 462–473 (2021). DOI: 10.1080/01496395.2020.1718706.
4. A. Bashir, L. A. Malik, S. Ahad et al., *Environ Chem. Lett.,* **1**7, 729–754 (2019). DOI: 10.1007/s10311-018-00828-y.
5. А. В. Клинов, А. И. Разинов, А. Е. Прокопович, Е. В. Саблин, *Теорет. основы хим. технологии,* **58**, 1, 17-26 (2024). DOI: 10.31857/S0040357124010038.
6. А. И. Разинов, А. В. Клинов, Г. С. Дьяконов, *Процессы и аппараты химической технологии.* Лань. Санкт-Петербург, 2022. 688 с.
7. F. Helfferich, *Ion Exchange*. Dover Publications. New York, 1995. 626 p.
8. M. D. LeVan, G. Carta, *Perry's Chemical engineers' handbook*: *adsorption and ion exchange*. McGraw-Hill Professional. New York, 2007. 70 p.
9. Ю. А. Кокотов, *Иониты и ионный обмен*. Химия. Ленинград, 1980. 152 с.
10. С. Г. Дьяконов, А. И. Разинов, *Журн. техн. физики*, **50**, 9, 1948-1954 (1980).
11. С. Г. Дьяконов, А. И. Разинов, *Теорет. основы хим. технологии,* **16**, 1, 105-109 (1982).
12. Т. Шервуд, Р. Пигфорд, Ч. Уилки, *Массопередача*. Химия. Москва, 1982. 696 с.
13. Г. С. Борисов, В. П. Брыков, Ю. И. Дытнерский и др., *Основные процессы и аппараты химической технологии*. Альянс. Москва, 2007. 496 с.
14. Р. Рид, Д. Праусниц, Т. Шервуд, *Свойства газов и жидкостей*. Химия. Ленинград, 1982. 592 с.
15. Л. И. Антропов, *Теоретическая электрохимия*. Высшая школа. Москва, 1984, 519 с.


## References


1. K. Judith, C. Reinhold, R. Dietmar, J. *Agricult. Food Chem*. . **59,** 1, 22-42 (2011) DOI: 10.1021/jf1032203.
2. S. A. Parsons *Water Res*. **34**, 8, 2369-2375 (2000).
3. F. Al-Sheikh, C. Moralejo, M. Pritzker, W. A. Anderson, A. Elkamel, *Sep. Sci. Technol*., **56**, 3, 462-473 (2021). DOI: 10.1080/01496395.2020.1718706.
4. A. Bashir, L. A. Malik, S. Ahad et al,, *Environ Chem. Lett.,* **1**7, 729-754 (2019). DOI: 10.1007/s10311-018-00828-y.
5. A. V. Klinov, A. I. Razinov, A. E. Prokopovich, and E. V. Sablin, *Theoret. bases of chemical technology* ,**58**, 1, 17-26 (2024). DOI: 10.31857/S0040357124010038.
6. A. I. Razinov, A. V. Klinov, G. S. Diakonov, *Processes and apparatuses of chemical technology.* Lan. St. Petersburg, 2022. 688 p.
7. F. Helfferich, *Ion Exchange*. Dover Publications. New York, 1995. 626 p.
8. M. D. LeVan, G. Carta, *Perry's chemical engineers' handbook*: *adsorption and ion exchange*. McGraw-Hill Professional. New York, 2007. 70 p.
9. Y. A. Kokotov, *Ionites and ion exchange*. Chemistry. Leningrad, 1980. 152 p.
10. C. G. Dyakonov, A. I. Razinov, *Zhurn. tehn. physika*, **50**, 9, 1948-1954 (1980).
11. C. G. G. Dyakonov, A. I. Razinov, *Theoret. bases of chemical technology,* **16**, 1, 105-109 (1982).
12. T. Sherwood, R. Pigford, C. Wilkie, *Mass transfer*. Chemistry. Moscow, 1982. 696 p.
13. G. S. Borisov, V. P. Brykov, Y. I. Dytnersky et al, *Basic processes and apparatuses of chemical technology*. Alliance. Moscow, 2007. 496 p.
14. R. Reed, D. Prausnitz, T. Sherwood, *Properties of gases and liquids*. Chemistry. Leningrad, 1982. 592 p.
15. L. I. Antropov, *Theoretical electrochemistry*. Higher School. Moscow, 1984, 519 p.



**© А. И. Разинов –** канд. техн. наук, доцент кафедры процессов и аппаратов химической технологии (ПАХТ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, a_razinov@mail.ru; **А. В. Клинов** – д-р техн. наук, проф., заведующий кафедрой ПАХТ, КНИТУ, alklin@kstu.ru.

© **A. I. Razinov –** PhD (Technical Sci.), Associate Professor, the department of Processes and Apparatuses of Chemical Technology (PACT), Kazan National research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, a_razinov@mail.ru; **A. V. Klinov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Head of the PACT department, KNRTU, alklin@kstu.ru.

## ИНФОРМАТИКА, ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКА И УПРАВЛЕНИЕ

*УДК 004.89* *DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_130*

**А. С. Катасёв, Д. В. Катасёва, А. А. Сибгатуллин,**
**Г. Л. Дегтярёв**

# НЕЙРОНЕЧЕТКАЯ МОДЕЛЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ УТОМЛЕНИЯ ЧЕЛОВЕКА

*Ключевые слова: нейронечеткая модель, функциональное состояние человека, утомление, нечеткая нейронная сеть, оценка состояния объектов.*

*Статья посвящена построению и тестированию нейронечеткой модели для определения состояния утомления человека. Классические подходы к оценке состояния утомления человека зачастую основаны на использовании субъективных методов, подверженных влиянию индивидуальных особенностей человека и ситуативных факторов. Это актуализирует необходимость разработки более объективных и точных методов, способных учитывать различные аспекты функционального состояния утомления. В настоящее время популярность в задачах определения утомления человека приобретают нечеткие и нейронечеткие модели. Они позволяют учитывать сложность и неопределенность, присущую процессам, связанным с функциональным состоянием человека. Ключевым преимуществом таких моделей является их способность работать с неточными, неполными и зашумленными данными, которые часто сопровождают процессы, связанные с человеком. Для построения нейронечеткой модели определения функционального состояния утомления человека потребовалось решение следующих задач: подготовки исходных данных для анализа, обучения нечеткой нейронной сети и оценки ее адекватности. В исследовании использован экспериментальный набор данных, полученный методом пупиллометрии у людей, находящихся в одном из двух функциональных состояний: нормальное состояние и состояние утомления. Набор данных содержал файлы, представленные в двух форматах: в виде текста (TXT) и в виде изображения (PNG). Папка «Норма» содержала 236 файлов, а папка «Отклонение» – 216. Текстовые файлы формата TXT представляли собой последовательности значений нормированного размера зрачка через каждые 0,04 секунды. Для формирования нейронечетких моделей в качестве исходных данных выбраны файлы TXT. Для удобства работы все исходные данные из этих файлов загружены в одну Excel-таблицу. На основе данных таблицы рассчитаны значения следующих характеристик зрачка: минимальный и конечный диаметры, амплитуда сужения, скорость сужения и расширения, а также время сужения. Общий объем данных для анализа содержал 452 записи. В качестве среды моделирования выбран авторский программный комплекс, позволяющий обучать нечеткую нейронную сеть. При ее обучении использованы следующие значения параметров: длина хромосомы в генетическом алгоритме – 10, число хромосом – 150, вероятность мутации дочерних хромосом – 10%, число эпох холостой работы – 50, число циклов холостого обучения сети – 2. Точность классификации построенной модели на обучающей выборке данных составила 95,95%, на тестовой выборке – 92,59%. Время обучения модели составило 23 минуты 35 секунд. Анализ полученных результатов свидетельствует об адекватности построенной модели и возможности ее эффективного практического использования.*

**A. S. Katasev, D. V. Kataseva, A. A. Sibgatullin,**
**G. L. Degtyarev**

# NEURAL FUZZY MODEL FOR DETERMINING THE FUNCTIONAL STATE OF HUMAN FATIGUE

*Keywords: neural fuzzy model, human functional state, fatigue, fuzzy neural network, objects state assessment.*

*The article is devoted to the construction and testing of a neuro-fuzzy model for determining the state of human fatigue. Classical approaches to assessing the state of human fatigue are often based on the use of subjective methods influenced by individual characteristics of a person and situational factors. This actualizes the need to develop more objective and accurate methods that can take into account various aspects of the functional state of fatigue. Currently, fuzzy and neuro-fuzzy models are gaining popularity in the tasks of determining human fatigue. They allow taking into account the complexity and uncertainty inherent in the processes associated with the functional state of a person. The key advantage of such models is their ability to work with inaccurate, incomplete and noisy data that often accompany processes associated with a person. To build a neuro-fuzzy model for determining the functional state of human fatigue, it was necessary to solve the following problems: preparing the initial data for analysis, training a fuzzy neural network and assessing its adequacy. The study used an experimental data set obtained by the pupillometry method in people in one of two functional states: a normal state and a state of fatigue. The data set contained files presented in two formats: as text (TXT) and as an image (PNG). The "Norm" folder contained 236 files, and the "Deviation" folder contained 216. The TXT text files were sequences of normalized pupil size values every 0.04 seconds. TXT files were selected as the initial data to form neuro-fuzzy models. For ease of use, all the initial data from these files were loaded into one Excel table. Based on the table data, the following pupil characteristics were calculated: minimum and final diameters, constriction amplitude, constriction and expansion speed, and constriction time. The total data volume for analysis contained 452 records. The author's software package was selected as the modeling environment, allowing training a fuzzy neural network. The following parameter values were used for its training: chromosome length in the genetic algorithm – 10, number of chromosomes – 150, probability of daughter chromosome mutation – 10%, number of idle work epochs – 50, number of idle network training cycles – 2. The classification accuracy of the constructed*

*model on the training data sample was 95.95%, on the test sample – 92.59%. The training time of the model was 23 minutes 35 seconds. The analysis of the obtained results indicates the adequacy of the constructed model and the possibility of its effective practical use.*

## Введение

Современный мир характеризуется быстрыми темпами развития, интенсивными информационными нагрузками и постоянным стрессам, что часто приводит к состоянию утомления человека. Утомление представляет собой состояние, включающее в себя физические, когнитивные и эмоциональные компоненты, которые существенно влияют на работоспособность, производительность и безопасность жизнедеятельности человека. Своевременное определение и оценка функционального состояния утомления имеют важное значение для предотвращения негативных последствий и поддержания оптимального уровня работоспособности человека [1-3].

Классические подходы к оценке состояния утомления человека зачастую основаны на использовании субъективных методов, таких как опросы, которые могут быть подвержены влиянию разных индивидуальных особенностей и ситуативных факторов [4]. В связи с этим возникает необходимость разработки более объективных и точных методов, способных учитывать различные аспекты функционального состояния утомления человека [5].

С ростом автоматизации и с внедрением интеллектуальных систем в различных областях деятельности [6-10], таких как транспорт, производство и медицина, возрастает необходимость в точной и своевременной оценке уровня усталости операторов и специалистов. Это позволит повысить безопасность и производительность труда, а также снизить риски, связанные с человеческим фактором [11].

Применение нейросетевых [12, 13], нечетких [14, 15], нейронечетких моделей [16, 17] и технологий искусственного интеллекта [18] в этой области может способствовать более эффективному определению функционального состояния утомления [19]. Такие модели обладают уникальными преимуществами в обработке неопределенных и субъективных данных, что актуально для оценки утомления человека.

## Анализ предметной области и постановка решаемой задачи

Функциональное состояние человека является важнейшим фактором, который определяет его работоспособность, эффективность деятельности и способность к адаптации в различных условиях. Одним из ключевых проявлений изменения функционального состояния является феномен утомления. Утомление – это состояние, при котором наблюдается временное снижение работоспособности и активности, возникающее под влиянием физической и умственной нагрузки. Оценка функционального состояния утомления имеет важное значение в различных сферах человеческой деятельности [20-22]: производстве, спорте, а также профессиях, характеризующихся высокой нагрузкой.

Изучению феномена утомления и разработке методов его оценки посвящено множество научных исследований [23-25] в области физиологии, психологии, эргономики и других дисциплин. Утомление является комплексным явлением, отражающим состояние различных физиологических систем и психических процессов организма.

Оценка функционального состояния утомления человека, как правило, основана на комплексном анализе физиологических, биохимических, психологических и поведенческих показателей. Такой анализ позволяет выявить как общие закономерности проявления этого феномена, так и его индивидуальные особенности у конкретного человека. Знание механизмов развития утомления и способов его диагностики имеет важное практическое значение для оптимизации трудовой, спортивной и другой деятельности человека. На основе данных об уровне утомления возможна своевременная коррекция режимов труда и отдыха, разработка эффективных реабилитационных программ, а также прогнозирование риска развития патологических состояний, связанных с хроническим перенапряжением.

Одними из наиболее распространенных методов оценки утомления человека являются субъективные методы, которые основаны на самоотчете испытуемого. Такие методы позволяют получить информацию о внутреннем состоянии человека, его ощущениях и восприятии собственного состояния.

Наряду с субъективными методами, существуют также объективные методы оценки функционального состояния утомления человека, основанные на регистрации и анализе физиологических показателей [26]. Одним из наиболее широко используемых объективных методов является метод, позволяющий регистрировать и анализировать электрическую активность мозга. Другим объективным методом является регистрация и анализ сердечного ритма. Преимуществами этого метода являются его неинвазивность, простота применения и возможность длительного мониторинга. Также для оценки утомления могут использоваться методы регистрации и анализа мышечной активности, дыхательной системы, окислительно-восстановительных процессов, гормональных и биохимических показателей крови и др. Каждый из этих методов имеет свои особенности и позволяет оценивать различные аспекты функционального состояния человека.

В настоящее время популярность в задачах определения утомления человека приобретают нечеткие и нейронечеткие модели [27, 28]. Они позволяют учитывать сложность и неопределенность, присущую процессам, связанным с функциональным состоянием человека. Ключевым преимуществом таких моделей является их способность работать с неточными, неполными и зашумленными данными, которые часто сопровождают процессы, связанные с человеком. Нейронечеткие модели могут успешно справляться с такими задачами, как распознавание образов [29, 30], оценка состояний объектов [31, 32], прогнозирование [33] и принятие решений в условиях неопределенности [34].

При оценке функционального состояния и уровня утомления человека нейронечеткие модели позволяют учитывать широкий спектр физиологических, психологических и поведенческих показателей. Это могут быть данные о частоте сердечных сокращений, артериальном давлении, показателях электроэнцефалограммы, результаты психологических тестов, а также информация о трудовой деятельности, режиме сна и отдыха и других факторах.

Построение нейронечетких моделей для оценки функционального состояния утомления человека обычно включает несколько этапов [35]. Первым шагом является сбор и анализ данных, характеризующих различные аспекты состояния человека. Затем обучается нечеткая нейронная сеть и формируется база нечетких правил, отражающих зависимости между входными переменными (физиологические, психологические и другие показатели) и выходной переменной (уровень утомления). На этом этапе также настраиваются значений параметров функций принадлежности для входных и выходных лингвистических переменных. Это позволяет преобразовать численные значения показателей в нечеткие множества, описываемые лингвистическими терминами, такими как «низкий», «средний» и «высокий» уровень утомления. Заключительным этапом является реализация нечеткого вывода, который осуществляет агрегацию нечетких правил и дефаззификацию результата для получения четкой оценки уровня утомления человека. Современные алгоритмы нечеткого вывода, такие как Мамдани и Сугено [36], обеспечивают высокую точность и гибкость в моделировании сложных зависимостей.

Таким образом, использование нечетких и нейронечетких моделей для оценки функционального состояния утомления человека имеет ряд преимуществ. Во-первых, они позволяют учитывать субъективные, лингвистические аспекты, которые трудно формализовать в виде четких математических зависимостей. Во-вторых, такие модели отличаются высокой адаптивностью и способностью к самообучению, что важно при работе с динамически изменяющимися данными о состоянии человека. В-третьих, они обладают большей устойчивостью к шумам и искажениям в исходных данных.

Для построения нейронечеткой модели определения функционального состояния утомления человека требуется решение следующих задач: подготовки исходных данных для анализа, обучения нечеткой нейронной сети и оценки ее адекватности.

## Подготовка данных для анализа

Для проведения исследования оценки эффективности нечетких моделей определения функционального состояния утомления человека использован экспериментальный набор данных, полученный методом пупиллометрии у людей в двух функциональных состояниях: нормальное состояние и состояние утомления [37]. Пупиллометрия – это метод анализа зрачковой реакции на световой импульс, представляемый в виде пупиллограммы – временного ряда, который отражает размер зрачка в каждый момент времени в период видеорегистрации [38-40].

Исходный набор данных содержит файлы, представленные в двух форматах: в виде текста (TXT) и в виде изображения (PNG). Папка «Норма» содержит 236 файлов. В папке «Отклонение» содержится 216 файлов. Файлы формата PNG представляют собой изображения в виде пупиллограмм.

На рисунке 1 представлен пример графического изображения пупиллограммы из набора данных.

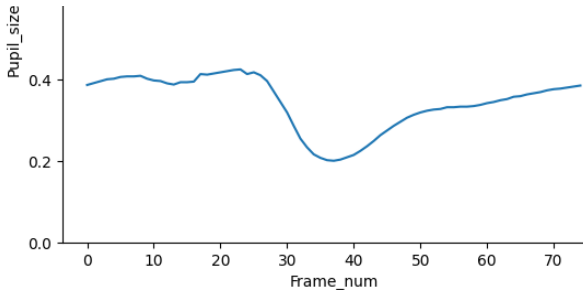



**Рис. 1 – Пример пупиллограммы**

**Fig. 1 – An example of a pupillogram**

На вертикальной оси в интервале от 0 до 1 показан нормированный (относительно радужной оболочки глаза) размер зрачка (Pupil_size). На горизонтальной оси – последовательность измерений в течение 3-х секунд (25 кадров в секунду).

Текстовые файлы формата TXT представляют собой последовательности значений нормированного размера зрачка через каждые 0,04 секунды. Для формирования нейронечетких моделей в качестве исходных данных выбраны файлы формата TXT. Для удобства работы все исходные данные из этих файлов были загружены в одну Excel-таблицу. Для автоматизации процесса загрузки использован скриптовый язык программирования PowerShell, встроенный в операционную систему Windows.

На основе данных таблицы рассчитаны значения следующих характеристик зрачка [41, 42]:

- $D_{min}$ – минимальный диаметр;
- $D_k$ – конечный диаметр;
- $A_s$ – амплитуда сужения;
- $V_s$ – скорость сужения;
- $V_r$ – скорость расширения;
- $t_s$ – время сужения.

Полученный набор значений был дополнительно обработан. Для оценки качества данных использована среда Deductor [43]. В ходе оценки выявлены значения, требующие незначительной предобработки: удаления выбросов и экстремальных значений.

| Dmin | Dk | As | Vs | Vr | ts | Class |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,20143 | 0,38607 | 0,18607 | 0,12572 | 0,12476 | 1,48000 | 0 |
| 0,28857 | 0,53536 | 0,20429 | 0,14187 | 0,16236 | 1,44000 | 0 |
| 0,24857 | 0,38464 | 0,18357 | 0,13112 | 0,08723 | 1,40000 | 0 |
| 0,18714 | 0,33071 | 0,16964 | 0,15147 | 0,07803 | 1,12000 | 0 |
| 0,23143 | 0,38857 | 0,16857 | 0,15051 | 0,08540 | 1,12000 | 0 |
| 0,14857 | 0,28143 | 0,13990 | 0,12954 | 0,07067 | 1,08000 | 0 |
| 0,17333 | 0,33000 | 0,08500 | 0,07870 | 0,08333 | 1,08000 | 0 |
| 0,14333 | 0,22333 | 0,08667 | 0,08667 | 0,04082 | 1,00000 | 0 |
| 0,12000 | 0,18000 | 0,08667 | 0,09420 | 0,02273 | 0,92000 | 0 |
| 0,13000 | 0,21167 | 0,10167 | 0,10590 | 0,03141 | 0,96000 | 0 |
| 0,13000 | 0,23500 | 0,09167 | 0,10913 | 0,03860 | 0,84000 | 0 |
| 0,19000 | 0,35667 | 0,21833 | 0,19494 | 0,06831 | 1,12000 | 0 |

**Рис. 2 – Фрагмент данных для анализа**

**Fig. 2 – Data fragment for analysis**

На рисунке 2 представлен фрагмент полученных данных для анализа.

Полученная таблица данных объемом 452 записи содержит 6 столбцов с указанными входными параметрами и 1 столбец с выходным параметром – функциональным состоянием человека.

## Построение и тестирование нейронечеткой модели

В качестве программной платформы для построения нейронечеткой модели определения функционального состояния утомления человека и дальнейшего анализа была выбрана среда «Нейронечеткая система формирования нечетких моделей оценки дискретного состояния объектов» [35].

В результате подготовки данных получена таблица, содержащая 452 строки с данными: 6 столбцов с входными параметрами ($D_{min}$, $D_k$, $A_s$, $V_s$, $V_r$, $t_s$) и 1 столбец с выходным параметром Class с указанием класса принадлежности к определенному состоянию: нормальное состояние (0) и функциональное состояние утомления (1). На основе анализа полученных данных в программной среде произведено обучение 5-ти нечетких нейронных сетей (ННС) и построено 5 нейронечетких моделей. Следует отметить, что для каждой ННС из подготовленных данных для анализа генерировалась соответствующая обучающая и тестовая выборка. Генерация выборок производилась на основе метода группового случайного сэмплинга с замещением [44].

В таблице 1 представлены достигнутые результаты точности классификации данных из обучающей и тестовой выборок на основе обученных ННС.

**Таблица 1 – Точность классификации обучающих и тестовых данных**

**Table 1 – Training and testing data classification accuracy**

| № ННС | Точность на обучающей выборке, % | Точность на тестовой выборке, % |
|---|---|---|
| 1 | 0,9392 | 0,8936 |
| 2 | 0,9426 | 0,8889 |
| 3 | 0,9088 | 0,8235 |
| 4 | 0,9122 | 0,8824 |
| 5 | 0,9595 | 0,9259 |

При обучении ННС были использованы следующие значения параметров: длина хромосомы в генетическом алгоритме – 10, число хромосом – 150, вероятность мутации дочерних хромосом – 10%, число эпох холостой работы – 50, число циклов холостого обучения ННС – 2. Наиболее высокую точность классификации показала ННС №5.

На рисунке 3 представлен график обучения нейронечеткой модели (на примере 1-й ННС).

Верхний график на рисунке соответствует точности классификации данных из обучающей выборки, а нижний график – точности классификации тестовых данных.

На рисунке 5 представлены результаты обучения лучшей нейронечеткой модели.

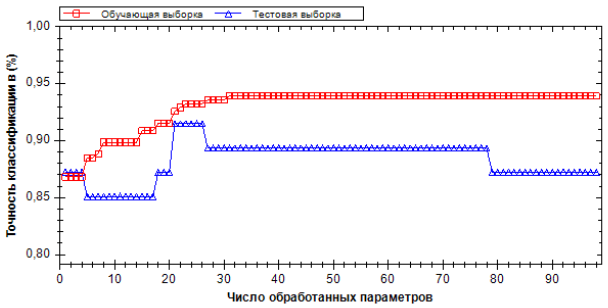



**Рис. 3 – График обучения нейронечеткой модели**

**Fig. 3 – Neuro-fuzzy model training schedule**

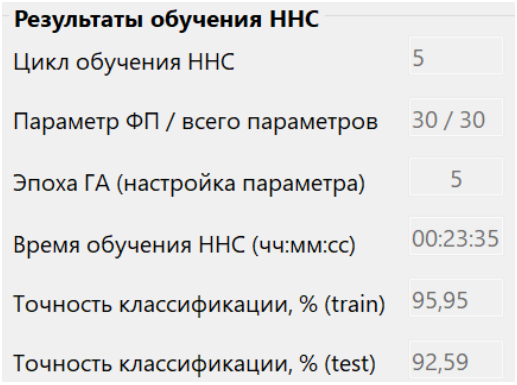



**Рис. 4 – Результаты обучения нейронечеткой модели**

**Fig. 4 – Results of training the neuro-fuzzy model**

Точность классификации построенной нейронечеткой модели на обучающей выборке данных составила 95,95%, на тестовой выборке – 92,59%. Время, затраченное на обучение модели, составило 23 минуты 35 секунд.

Анализ полученных результатов позволяет судить об адекватности построенной нейронечеткой модели и возможности ее эффективного практического использования для определения функционального состояния утомления человека в различных предметных областях.

## Заключение

В ходе выполнения исследования проведен анализ предметной области и поставлена задача построения нейронечеткой модели определения функционального состояния утомления человека. Для ее решения подготовлены исходные данные, произведено обучение нечеткой нейронной сети, получены результаты ее тестирования.

В дальнейшем модель можно использовать в качестве эффективного инструмента для определения функционального состояния утомления человека, например, в составе интеллектуального устройства, встроенного в салон транспортного средства [45] либо в турникет при входе в здание [46].

Таким образом, перспективы применения нейронечетких моделей обусловлены их возможностями, такими как лингвистическое моделирование, способность работать с неопределенностью, универсальность и возможность интеграции с другими подходами. Широкий спектр областей применения,

развитие технологий и роль нейронечетких моделей в развитии искусственного интеллекта также говорят о высоком потенциале этого направления. Дальнейшее совершенствование теоретических основ и практических реализаций таких систем будет способствовать их более широкому внедрению и повышению эффективности решения задач в различных сферах человеческой деятельности.

## Литература


1. Д.Ю. Захаров, Я.В. Щербатюк, В.А. Кочелаб, *Нефтегазовое дело*, **15**, 1, 241-248 (2017).
2. А.О. Булыгин, *Системы анализа и обработки данных*, 4 (92), 7-22 (2023).
3. И.Б. Лашков, *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*, **22**, 1, 33-46 (2022).
4. А.О. Булыгин, А.М. Кашевник, *Системы анализа и обработки данных*, 3(83), 19-36 (2021).
5. А.М. Андрийченко, П.А. Емушинцев, *Морская медицина*, **9**, 2, 77-89 (2023).
6. Л.З. Гумерова, И.Ю. Мышкина, *Russian Journal of Education and Psychology*, **15**, 1-2, 165-173 (2024).
7. О.А. Пырнова, Р.С. Зарипова, *Информационные технологии в строительных, социальных и экономических системах*, 3 (21), 46-49 (2020).
8. Н.Н. Зиятдинов, Л.М. Дмитриева, А.Е. Сережкина, М.Е. Дмитриев, *Вестник Технологического университета*, **18**, 2, 357-361 (2015).
9. С.В. Новикова, З.З. Мингалиев, *Современные информационные технологии и ИТ-образование*, **17**, 1, 90-98 (2021).
10. Д.В. Катасёва, А.О. Баринова, *Вестник Технологического университета*, **25**, 2, 67-70 (2022).
11. Ю.Н. Баранов, А.П. Трясцин, А.Г. Дубровин, А.А. Катунин, О.С. Никитенко, *Вестник аграрной науки Дона*, 2 (50), 93-99 (2020).
12. А.М. Ахметвалеев, А.С. Катасёв, *Компьютерные исследования и моделирование*, **10**, 3, 285-293 (2018).
13. А.С. Катасёв, Д.В. Катасёва, А.П. Кирпичников, Я.Е. Семёнов, *Вестник Технологического университета*, **18**, 15, 217-220 (2015).
14. А.О. Баринова, Д.В. Катасёва, А.С. Катасёв, *Вестник Технологического университета*, **23**, 10, 75-78 (2020).
15. А.Р. Абдулхаков, А.С. Катасёв, А.П. Кирпичников, *Вестник Казанского технологического университета*, **17**, 23, 389-392 (2014).
16. Ю.Н. Воробьёва, Д.В. Катасёва, А.С. Катасёв, А.П. Кирпичников, *Вестник Технологического университета*, **21**, 2, 94-98 (2018).
17. А.С. Катасёв, Ч.Ф. Ахатова, *Программные продукты и системы*, 3, 6-12 (2011).
18. О.А. Пырнова, Р.С. Зарипова, *Информационные технологии в строительных, социальных и экономических системах*, 1 (15), 82-84 (2019).
19. А.М. Ахметвалеев, А.С. Катасёв, *Автоматизация процессов управления*, 3 (49), 88-95 (2017).
20. А.Е. Булатова, Е.А. Бузаева, Д.А. Евсевичев, *Научный вестник ГосНИИ ГА*, 42, 49-58 (2023).
21. А.Е. Булатова, *Вестник Санкт-Петербургского государственного университета гражданской авиации*, 2 (43), 5-14 (2024).
22. В.Н. Басков, А.В. Игнатов, *Мир транспорта и технологических машин*, 1 (76), 78-85 (2022).
23. Н.Л. Захарова, *Социально-гуманитарные технологии*, 1 (13), 55-60 (2020).
24. А.С. Кузнецов, *Физическое воспитание и детско-юношеский спорт*, 4, 84-90 (2016).
25. Л.Н. Цехмистро, Н.В. Иванова, *Прикладная спортивная наука*, 1 (5), 64-68 (2017).
26. М.М. Альбшлави, Е.В. Бурцева, В.А. Бурцев, *Наука и спорт: современные тенденции*, **21**, 4 (21), 60-66 (2018).
27. А.С. Катасёв, *Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева*, 4, 212-217 (2013).
28. В.И. Глова, А.С. Катасёв, Г.С. Корнилов, *Информационные технологии*, 5, 15-19 (2010).
29. Р.М. Шакирзянов, М.П. Шлеймович, С.В. Новикова, *Автоматика и телемеханика*, 7, 93-120 (2023).
30. О.А. Пырнова, Р.С. Зарипова, *International Journal of Advanced Studies*, **12**, 3-2, 46-51 (2022).
31. Q. Chen, I.E. Grossmann, N.N. Ziyatdinov, I.I. Emel'yanov, *Computers & Chemical Engineering*, **142**, 107042 (2020).
32. А.С. Катасёв, Д.В. Катасёва, А.П. Кирпичников, *Вестник Технологического университета*, **18**, 7, 255-259 (2015).
33. А.З. Асанов, И.Ю. Мышкина, Л.Ю. Грудцына, *Онтология проектирования*, **9**, 2 (32), 203-213 (2019).
34. G.M. Ostrovsky, N.N. Ziyatdinov, T.V. Lapteva, *Chemical Engineering Science*, **65**, 7, 2373-2381 (2010).
35. А.С. Катасёв, *Автоматизация процессов управления*, 1 (55), 21-29 (2019).
36. Л.Ю. Емалетдинова, С.В. Новикова, *Программные системы и вычислительные методы*, 2, 151-159 (2013).
37. Д.Г. Петросянц, А.М. Ахметвалеев, А.С. Катасёв, *Компьютерные исследования и моделирование*, 13, 2, 417-427 (2021).
38. М.В. Цимбал, Н.В. Штейнберг, Д.С. Хомич, Н.А. Егоров, А.В. Туголуков, *Человек. Спорт. Медицина*, **19**, S1, 30-35 (2019).
39. А.А. Лебедев, М.И. Жилина, Е.С. Петрова, А.А. Лубяко, *Биомедицинская радиоэлектроника*, **25**, 1, 12-19 (2022).
40. Д.А. Добролюбова, *Автоматизация в промышленности*, 1, 62-64 (2019).
41. А.М. Ахметвалеев, А.С. Катасёв, М.А. Подольская, *Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии*, 1 (41), 69-85 (2018).
42. А.Л. Куцало, М.В. Цимбал, Н.В. Штейнберг, Д.С. Хомич, М.Г. Вареников, В.В. Волков, *Вестник Волгоградского государственного медицинского университета*, 4 (68), 77-81 (2018).
43. Е.В. Фешина, А.П. Овчаров, В.Р. Лабинцева, *Colloquium-Journal*, 12-6 (23), 49-51 (2018).
44. Л.А. Демидова, М.М. Егин, Ю.С. Соколова, *Cloud of Science*, **4**, 4, 572-592 (2017).
45. В.В. Савченко, С.Н. Поддубко, *Труды НГТУ им. Р.Е. Алексеева*, 2 (121), 181-187 (2018).
46. А.В. Маханкин, Д.Е. Намиот, *International Journal of Open Information Technologies*, **10**, 6, 133-140 (2022).


## References


1. D.Yu. Zakharov, Ya.V. Shcherbatyuk, V.A. Kochelab, *Oil and Gas Business*, **15**, 1, 241-248 (2017).
2. A.O. Bulygin, *Systems of data analysis and processing*, 4 (92), 7-22 (2023).
3. I.B. Lashkov, *Scientific and Technical Bulletin of Information Technologies, Mechanics and Optics*, **22**, 1, 33-46 (2022).
4. A.O. Bulygin, A.M. Kashevnik, *Systems of data analysis and processing*, 3(83), 19-36 (2021).
5. A.M. Andriychenko, P.A. Emushintsev, *Marine Medicine*, **9**, 2, 77-89 (2023).
6. L.Z. Gumerova, I.Yu. Myshkina, *Russian Journal of Education and Psychology*, **15**, 1-2, 165-173 (2024).

7. O.A. Pyrnova, R.S. Zaripova, *Information technologies in construction, social and economic systems*, 3 (21), 46-49 (2020).
8. N.N. Ziyatdinov, L.M. Dmitrieva, A.E. Serezhkina, M.E. Dmitriev, *Herald of Technological University*, **18**, 2, 357-361 (2015).
9. S.V. Novikova, Z.Z. Mingaliev, *Modern information technologies and IT education*, **17**, 1, 90-98 (2021).
10. D.V. Kataseva, A.O. Barinova, *Herald of Technological University*, **25**, 2, 67-70 (2022).
11. Yu.N. Baranov, A.P. Tryastsin, A.G. Dubrovin, A.A. Katunin, O.S. Nikitenko, *Bulletin of Agrarian Science of the Don*, 2 (50), 93-99 (2020).
12. A.M. Akhmetvaleev, A.S. Katasev, *Computer Research and Modeling*, **10**, 3, 285-293 (2018).
13. A.S. Katasev, D.V. Kataseva, A.P. Kirpichnikov, Ya.E. Semenov, *Herald of Technological University*, **18**, 15, 217-220 (2015).
14. A.O. Barinova, D.V. Kataseva, A.S. Katasev, *Herald of Technological University*, **23**, 10, 75-78 (2020).
15. A.R. Abdulkhakov, A.S. Katasev, A.P. Kirpichnikov, *Herald of Kazan Technological University*, **17**, 23, 389-392 (2014).
16. Yu.N. Vorobyova, D.V. Kataseva, A.S. Katasev, A.P. Kirpichnikov, *Herald of Technological University*, **21**, 2, 94-98 (2018).
17. A.S. Katasev, Ch.F. Akhatova, *Software products and systems*, 3, 6-12 (2011).
18. O.A. Pyrnova, R.S. Zaripova, *Information technologies in construction, social and economic systems*, 1 (15), 82-84 (2019).
19. A.M. Akhmetvaleev, A.S. Katasev, *Automation of control processes*, 3 (49), 88-95 (2017).
20. A.E. Bulatova, E.A. Buzaeva, D.A. Evsevichev, *Scientific Bulletin of the State Research Institute of Civil Aviation*, 42, 49-58 (2023).
21. A.E. Bulatova, *Bulletin of the Saint Petersburg State University of Civil Aviation*, 2 (43), 5-14 (2024).
22. V.N. Baskov, A.V. Ignatov, *The World of Transport and Technological Machines*, 1 (76), 78-85 (2022).
23. N.L. Zakharova, *Social and Humanitarian Technologies*, 1 (13), 55-60 (2020).
24. A.S. Kuznetsov, *Physical education and youth sports*, 4, 84-90 (2016).
25. L.N. Tsekhmistro, N.V. Ivanova, *Applied Sports Science*, 1 (5), 64-68 (2017).
26. M.M. Albshlavi, E.V. Burtseva, V.A. Burtsev, *Science and Sport: Modern Trends*, **21**, 4 (21), 60-66 (2018).
27. A.S. Katasev, *Bulletin of the Kazan State Technical University n.a. A.N. Tupolev*, 4, 212-217 (2013).
28. V.I. Glova, A.S. Katasev, G.S. Kornilov, *Information Technologies*, 5, 15-19 (2010).
29. R.M. Shakirzyanov, M.P. Shleimovich, S.V. Novikova, *Automation and telemechanics*, 7, 93-120 (2023).
30. O.A. Pyrnova, R.S. Zaripova, *International Journal of Advanced Studies*, **12**, 3-2, 46-51 (2022).
31. Q. Chen, I.E. Grossmann, N.N. Ziyatdinov, I.I. Emel'yanov, *Computers & Chemical Engineering*, **142**, 107042 (2020).
32. A.S. Katasev, D.V. Kataseva, A.P. Kirpichnikov, *Herald of Technological University*, **18**, 7, 255-259 (2015).
33. A.Z. Asanov, I.Yu. Myshkina, L.Yu. Grudtsina, *Design ontology*, **9**, 2 (32), 203-213 (2019).
34. G.M. Ostrovsky, N.N. Ziyatdinov, T.V. Lapteva, *Chemical Engineering Science*, **65**, 7, 2373-2381 (2010).
35. A.S. Katasev, *Automation of control processes*, 1 (55), 21-29 (2019).
36. L.Yu. Emaletdinova, S.V. Novikova, *Software systems and computational methods*, 2, 151-159 (2013).
37. D.G. Petrosyants, A.M. Akhmetvaleev, A.S. Katasev, *Computer Research and Modeling*, 13, 2, 417-427 (2021).
38. M.V. Tsymbal, N.V. Steinberg, D.S. Khomich, N.A. Egorov, A.V. Tugolukov, *Man. Sport. Medicine*, **19**, S1, 30-35 (2019).
39. A.A. Lebedev, M.I. Zhilina, E.S. Petrova, A.A. Lu-byako, *Biomedical radioelectronics*, **25**, 1, 12-19 (2022).
40. D.A. Dobrolyubova, *Automation in industry*, 1, 62-64 (2019).
41. A.M. Akhmetvaleev, A.S. Katasev, M.A. Podolskaya, *Caspian Journal: management and high technologies*, 1 (41), 69-85 (2018).
42. A.L. Kutsalo, M.V. Tsymbal, N.V. Steinberg, D.S. Khomich, M.G. Varenikov, V.V. Volkov, *Bulletin of Volgograd State Medical University*, 4 (68), 77-81 (2018).
43. E.V. Feshina, A.P. Ovcharov, V.R. Labintseva, *Colloquium-Journal*, 12-6 (23), 49-51 (2018).
44. L.A. Demidova, M.M. Egin, Yu.S. Sokolova, *Cloud of Science*, **4**, 4, 572-592 (2017).
45. V.V. Savchenko, S.N. Poddubko, *Proceedings of NSTU n.a. R.E. Alekseev*, 2 (121), 181-187 (2018).
46. A.V. Makhankin, D.E. Namiot, *International Journal of Open Information Technologies*, **10**, 6, 133-140 (2022).

© **А. С. Катасёв** – д-р техн. наук, профессор кафедры Систем Информационной Безопасности (СИБ), Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева (КНИТУ им. А.Н. Туполева), профессор кафедры Цифровых Систем и Моделей, Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия, ASKatasev@kai.ru; **Д. В. Катасёва** – канд. техн. наук, доцент кафедры СИБ, КНИТУ им. А.Н. Туполева, dvkataseva@kai.ru; **А. А. Сибгатуллин** – магистрант кафедры СИБ, КНИТУ им. А.Н. Туполева, ainazsib@mail.ru; **Г. Л. Дегтярёв** – д-р техн. наук, профессор кафедры Автоматики и Управления, КНИТУ им. А.Н. Туполева, gldegtyarev@mail.ru.

© **A. S. Katasev** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor of the Information Security Systems (ISS) Department, Kazan national research Technical University named after A.N. Tupolev (KNRTU named after A.N. Tupolev), Professor of the Digital Systems and Models Department, Kazan State Energy University, Kazan, Russia, ASKatasev@kai.ru; **D. V. Kataseva** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the ISS department, KNRTU named after A.N. Tupolev, dvkataseva@kai.ru; **A. A. Sibgatullin** – Master-Student of the ISS department, KNRTU named after A.N. Tupolev, ainazsib@mail.ru; **G. L. Degtyarev** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor of the Automation and Control Department, KNRTU named after A.N. Tupolev, gldegtyarev@mail.ru.

*УДК 004.89* *DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_136*

**А. М. Ахметвалеев, И. В. Ахметвалеева, Р. Ф. Закиев**

# ПРИМЕНЕНИЕ НЕЙРОСЕТЕВОЙ МОДЕЛИ YOLOV5 ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ТОЧНОСТИ СЕГМЕНТАЦИИ ИЗОБРАЖЕНИЙ РАДУЖКИ И ЗРАЧКА ГЛАЗА

*Ключевые слова: функциональное состояние человека, состояние усталости водителя, пупиллометрия, нейронные сети, сегментация радужки и зрачка, сглаживание временного ряда, компьютерное зрение, нейросетевая модель YoLoV5.*

*В данной статье представлено применение нового подхода к сегментации изображений радужной оболочки и зрачка глаза человека с использованием предобученной нейросетевой модели YoLoV5. Не смотря на применение современных нейросетевых технологий и методов компьютерного зрения для обработки изображений и сегментаций глаза, не все из них гарантируют получение высокоточного результата искомых окружностей. Приведены примеры некорректной сегментации радужной оболочки глаза и зрачка, полученные с применением фремоворка Mediapipe и алгоритма FloodFill. Для устранения артефактов, шумов и выбросов в данных ранее использовались сглаживающие фильтры. Вместе с тем, применение сглаживающих фильтров способствует искажению обрабатываемых ими данных, в особенности при работе в системах реального времени, обладающих свойством длительности наблюдения. Поскольку диагностика функционального состояния человека методом пупиллометрии чувствительна к качеству исходных данных, применение сглаживающих фильтров в ряде диагностических случаев не является допустимым. Для повышения точности сегментации изображений радужки и глаза, отказа от искажения данных сглаживающими фильтрами, авторским коллективом разработан модуль компьютерного зрения на базе механизма сегментации окружностей глаза с помощью предобученной нейросетевой модели YoLoV5. Приведены примеры сегментации окружностей глаза нейронной сетью YoLoV5. Проведена оценка точности сегментации изображений радужки и зрачка глаза для чего сравнивалось количество выбросов и пропусков значений временных рядов, полученных с использованием рассматриваемых в статье подходов. Предложенный в статье подход применения нейросетевой модели YoLoV5 реализован в решении задачи мониторинга состояния усталости водителя и применен в прототипе специализированного устройства, разработанного авторским коллективом.*

**A. M. Akhmetvaleev, I. V. Akhmetvaleeva, R. F. Zakiev**

# APPLICATION OF THE YOLOV5 NEURAL NETWORK MODEL TO INCREASE THE ACCURACY OF IRIS AND PUPIL IMAGE SEGMENTATION

*Keywords: human functional state, driver fatigue state, pupillometry, computer vision, neural networks, iris and pupil segmentation, time series smoothing, computer vision, neural network model YoLoV5.*

*This article presents the application of a new approach to segmentation of images of the iris and pupil of the human eye using the pretrained neural network model YoLoV5. Despite the use of modern neural network technologies and computer vision methods for image processing and eye segmentation, not all of them guarantee obtaining a highly accurate result of the desired circles. Examples of incorrect segmentation of the iris and pupil obtained using the Mediapipe framework and the FloodFill algorithm are given. Smoothing filters were previously used to eliminate artifacts, noise and outliers in the data. At the same time, the use of smoothing filters contributes to the distortion of the data they process, especially when working in real-time systems with the property of observation duration. Since the diagnosis of the functional state of a person by the pupillometry method is sensitive to the quality of the original data, the use of smoothing filters in a number of diagnostic cases is not acceptable. To improve the accuracy of iris and eye image segmentation and avoid data distortion by smoothing filters, the authors developed a computer vision module based on the eye circumference segmentation mechanism using the pre-trained YoLoV5 neural network model. Examples of eye circumference segmentation by the YoLoV5 neural network are given. The accuracy of iris and pupil image segmentation was assessed by comparing the number of outliers and omissions in time series values obtained using the approaches discussed in the article. The approach to using the YoLoV5 neural network model proposed in the article is implemented in solving the problem of driver fatigue monitoring and is used in a prototype of a specialized device developed by the authors.*

## Введение

Пупиллометрический метод медицинской диагностики [1,2] базируется на простой физиологической особенности нервной системы человека: размер зрачков здорового человека реагирует на изменение яркости света. У здорового человека, в норме, яркое освещение приводит к сужению зрачка, а в темноте зрачок глаза человека расширяется. Различные отклонения в функционировании нервной системы приводят к отклонению нормальной физиологической реакции зрачка на изменение освещенности.

Авторский коллектив в работе [3] продемонстрировал возможность сочетания современных методов обработки изображения, компьютерного зрения, искусственного интеллекта и пупиллометрического подхода к оценке функционального состояния человека в решении задачи мониторинга состояния водителей транспортных средств. Ядро идеи заключается во влиянии переутомления человека за рулем на зрачковую реакцию, что позволяет в автоматическом режиме находить отклонения размера зрачка от физиологической нормы при измеренном уровне яркости фонового освещения.

Установлена математическая связь между размером зрачков и уровнем освещения, которая определяет норму размера зрачков при заданной яркости фона [1, 4]:

$$D_p = 5\text{-}3th(0{,}4\lg L),$$

где *Dp* – диаметр зрачка глаза (в мм), *L* – яркость фона (в кд/м²), *th* – гиперболический тангенс. Ее запись в формате MS Excel может быть представлена следующим образом: *Dp=5-3*TANH(0,4*LOG10(A2))*, где *A2* – пример ссылки на номер ячейки в таблице, отражающей яркость фона.

**Таблица 1 – Расчет диаметров зрачка**

**Table 1 – Calculation of pupil diameters**

| *L* | *Dp* |
|---|---|
| 10 | 3,86 |
| 20 | 3,56 |
| 50 | 3,22 |
| 200 | 2,82 |

Для проверки правильности вычислений составлена тестовая таблица расчета диаметров зрачка, в сокращенном виде представленная в таблице 1. Как показали проверочные вычисления, при увеличении значения *L* (яркость фона), имеется тенденция к уменьшению значения *Dp* (диаметр зрачка), что соответствует физиологической реакции глаза человека на изменение освещенности.

В графическом виде интерпретация полученных значений выглядит следующим образом (рисунок 1).

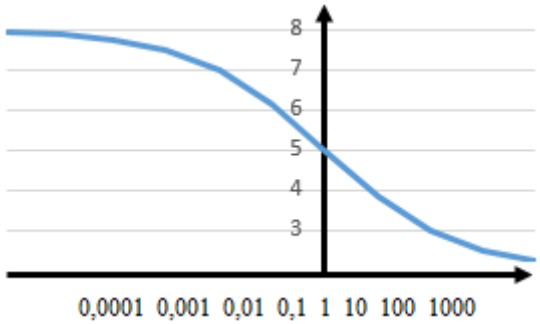



**Рис. 1 – Графическая интерпретация зависимости диаметра зрачка от яркости фона в MS Excel**

**Fig. 1 – Graphical interpretation of the dependence of pupil diameter on background brightness in MS Excel**

Представленная на рисунке 1 графическая интерпретация полностью соответствует существующим исследованиям в области пупилломоторной реакции зрачка на освещенность. Значение размера зрачка имеет тенденцию к уменьшению (физиологически – к сужению) при увеличении освещенности.

Таким образом, любое значительного отклонение размера зрачка от его известной квазиэталонной возрастной нормы при измеренном уровне фонового освещения позволяет интеллектуальной системе строить выводы о наличии отклонений функционального состояния человека за рулем [3]. К числу таких состояний также относится состояние переутомления водителя, что увеличивает риски возникновения дорожно-транспортного происшествия.

## Возможные недостатки в работе методов компьютерного зрения и путь их устранения

Метод пупиллометрической диагностики оценки размера зрачка при изменении фонового освещения чувствителен к качеству анализируемых данных. В различных исследованиях показано, что обработку и анализ видеоизображений таких сложных объектов как зрачок и радужка глаза человека актуально производить с применением различных методов компьютерного зрения и технологий искусственного интеллекта. Для сегментирования окружностей зрачка и радужки в ранних работах авторского коллектива допускалось применение предобученных нейронных сетей из состава фрейморка Mediapipe и простого алгоритма вычисления площади объектов – FloodFill [5,6]. Вместе с тем, высокая точность сегментации искомых окружностей данными методами не гарантировалась. На рисунке 2 показан пример ошибки сегментации радужки на изображении лица с использованием фреймворка Mediapipe.




**Рис. 2 – Пример ошибок в сегментации радужки**

**Fig. 2 – Example of errors in iris segmentation**

На представленном выше рисунке показан характерный для фреймворка Mediapipe пример ошибки в определении границы радужной оболочки глаза, что ведет к неверному вычислению ее площади в пикселях.

В тоже время, при сегментации изображений имеющих низкую контрастность, а также имеющих перекрытие области глаз веками и ресницами, наличие бликов и отблесков приводит к неадекватности результата работы алгоритма вычисления площади объектов FloodFill, как показано на рисунке 3.



**Рис. 3 – Пример ошибки сегментации зрачка методом FloodFill**

**Fig. 3 – Example of pupil segmentation error by FloodFill method**

На рисунке 3 показан пример ошибки сегментации зрачка методом FloodFill, демонстрирующий случай выхода за границы окружности зрака из-за наличия блика в искомом зрачке.

Изначальные ошибки в сегментации изображений неминуемо приводят к аномальным значениям получаемых временных рядов, как показано на рисунке 4.

На рисунке 4 показан пример наличия выбросов и пропусков данных в полученном для пупилометрической диагностики временном ряде. Подобные аномалии приводят к искажению вычислений и

снижают точность оценки функциональных состояний в проводимых исследованиях.

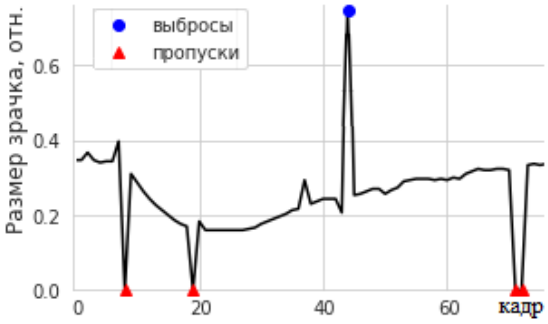



**Рис. 4 – Пример выбросов и пропусков анализируемого временного ряда**

**Fig. 4 – Example of outliers and omissions of the analysed time series**

Для решений данной проблемы авторским коллективом в работе [5] предлагалось обрабатывать временные ряды методом линейной интерполяции и сглаживающим фильтром Савицкого-Голея. В качестве обоснования для выбора фильтра Савицкого-Голея использовалось требование о недопущении искажений данных временного ряда и сохранении тенденции изменений значений размера зрачка во время исследования.

Оценка функционального состояния человека методом пупиллометрии носит кратковременный характер: оценка строится на базе 3 секундного измерения размера зрачка после светового импульсного воздействия, поэтому применение сглаживающих фильтров весьма актуально и позволяет повысить качество данных при наличии в них искажений. В тоже время, оценка состояния усталости водителя осуществляется в реальном времени и за длительный период наблюдения, а также характеризуется частым изменением уровня фоновой освещенности на всей протяженности пути автотранспортного средства [3]. При этом различия в уровнях освещенности городской транспортной среды и загородных трасс, а также частая смена экспозиции в ходе передвижения транспортного средства, не позволяет при проведении исследований опираться на наличие тенденций временного ряда, как в случаях классического пупиллографического теста. Таким образом, очевидно, что использование сглаживающих фильтров на временном ряду, не имеющим устойчивой тенденции в столь длительном периоде наблюдения, может вызвать искажение данных значительно большее, чем наличие артефактов.

## Экспериментальная часть

Для преодоления этого недостатка и совершенствования методики разработан новый комплексный подход к обеспечению высокоточной сегментации радужки и зрачка без необходимости дополнительного сглаживания временного ряда. Результатом проведенных исследований и разработок стал программный модуль компьютерного зрения, в основе которого заложен механизм сегментации окружностей глаза с помощью предобученной нейронной сети YoLoV5. Примеры работы программы показаны на рисунке 5.

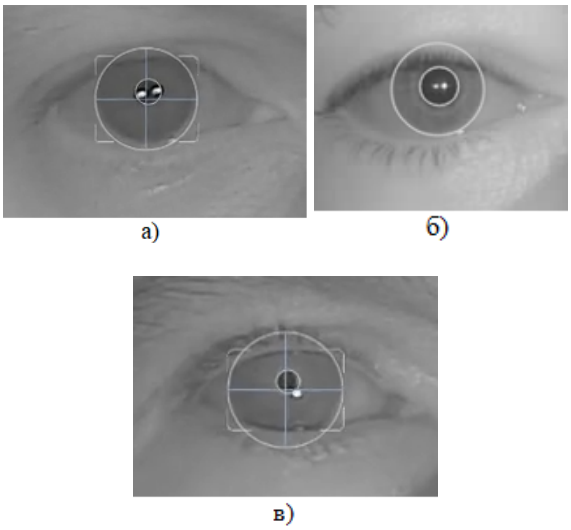



**Рис. 5 – Примеры сегментации окружностей глаза нейронной сетью YoLoV5**

**Fig. 5 – Examples of segmentation of eye circles by the YoLoV5 neural network**

Разработанный модуль компьютерного зрения показал высокую устойчивость результата сегментирования при различных искажениях изображения, например, при наличии оптических искажений, вызванных большим размером бликов на зрачке (рис. 5а), перекрытии искомых объектов другими, а именно веками и ресницами (рис. 5б), наличии в поле сегментирования наложений на окружности (рис. 5в) и в других случаях.

Оценка эффективности использования нейросетевой модели YoLoV5 проводилась в сравнении с технологией получения и анализа пупиллограм [6], основанной на комбинации применения технологии распознавания лиц и глаз на лице человека сверточной нейронной сетью Mediapipe компании Google [7], цифровой обработки изображений и алгоритма сегментации FloodFill.

Используемая для оценки выборка данных (датасет) содержит 384 видеороликов лиц испытуемых с записью зрачковой реакции глаз человека на световое импульсное воздействие. Каждый видеоролик имеет длительность 3 секунды, по 25 кадров на каждую секунду, то есть 75 кадров изображений на каждый видеоряд. Таким образом, всего проанализировано 28 800 видеокадров. Видеокадры покадрово обрабатывались оцениваемыми методами, для чего строились графические интерпретации распознанного временного ряда зрачковой реакции в исследуемый 3 секундный период (рис.6) и текстовые файлы (рис.7), содержащие вычисленные относительные значения размеров зрачков глаза человека.

В представленном примере временного ряда можно увидеть как пропуски данных, в виде спадов графика в нулевые значения, так и выбросы визуально наблюдаемых как всплеском временного ряда с значениям близким к единичным.

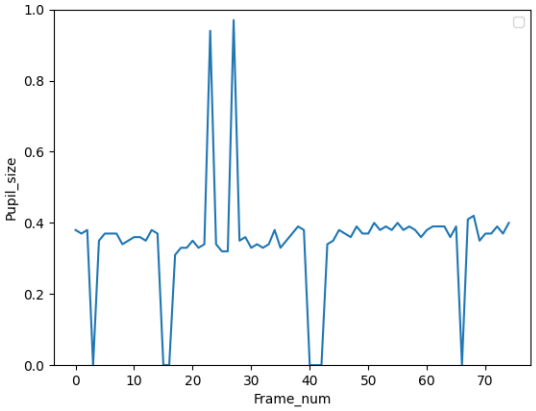



**Рис. 6 – Пример распознанного временного ряда зрачковой реакции**

**Fig. 6 – Example of recognised pupillary response time series**




**Рис. 7 – Пример текстового файла**

**Fig. 7 – Example of a text file**

На примере текстового файла показан последовательный набор табулированных данных, содержащий полученные относительные размеры зрачка глаза человека. Каждый файл содержит 75 таких значений – по количеству кадров в видеофайле. Пропуски данных в файле представлены нулевыми значениями, выбросы – значениями выше определенного порога, в данном случае, более 0.7.

Относительный размер зрачка вычислялся по следующей формуле [6]:

$$S = S_{pupil} / S_{iris},$$

где $S_{pupil}$ – площадь зрачка в пикселях, $S_{iris}$ – площадь радужки в пикселях.

В качестве критерия оценки точности сегментации изображений радужки и зрачка глаза использовалось количество выбросов и пропусков значений, полученных с использованием указанных выше подходов на всем наборе данных, состоящего из 28 800 видеокадров. Результаты оценки представлены в таблице 2.

Как видно из представленных результатов, точность сегментации окружностей радужки и зрачка глаза человека на 5% больше, по сравнению с применением методов в ранних работах авторского коллектива.

Дополнительными исследованиями установлено, что большая часть аномальных значений связана с пропусками значений, вызванных невозможностью сегментации окружностей при закрытых глазах исследуемых лиц. В то же время, негативные факторы, такие как блики, ресницы, нераскрытые полностью веки, перекрытие объектов поиска, нечетко сфокусированное изображение не оказывают влияния на сегментацию искомых окружностей при использовании нейросетевой модели YoLoV5.

**Таблица 2 – Результаты оценки точности сегментации искомых окружностей**

**Table 2 – Results of the evaluation of the segmentation accuracy of the sought circles**

| *Подход* | *Кол-во правильно распознанных видеокадров* | *Количество выбросов и пропусков значений* | *Доля выбросов и пропусков в процентах* |
|---|---|---|---|
| Сверточная нейронная сеть MediaPipe, цифровая обработка изображений, алгоритм FloodFill | 26 423 | 2377 | 8% |
| Нейросетевая модель YoLoV5 | 27 823 | 976 | 3% |

## Реализация и перспективы использования предложенного подхода

Практическая реализация применения нейросетевой модели YoLoV5 для сегментации радужки и зрачка глаза человека осуществлялась в рамках государственного проекта «Платформа университетского технологического предпринимательства» и стартап-проекта по договору №94ГССС15-L/78980 от 19.08.2022 г. с Фондом содействия инноваций. Внешний вид полученного прототипа представлена на рисунке 8.




**Рис. 8 – Внешний вид разработанного прототипа устройства**

**Fig. 8 – Appearance of the developed prototype device**

Устройство устанавливается рядом с приборной панелью напротив водителя таким образом, чтобы объектив был направлен на глаза человека, а его обзору ничего не мешало. На задней стенке устройства расположен датчик освещенности, который производит замер уровня фонового освещения, попадающего на глаза человека за рулем.

К настоящему времени разработанное устройство представляет собой совокупность использования микрокомпьютерных технологий, высокоуровневого программирования, методов компьютерного зрения и искусственного интеллекта в виде MVP-прототипа, доведенного до уровня технологической готовности TRL-3, что позволяет продемонстрировать его ключевые характеристики широкой публике и проводить апробацию.

Основная область применения полученного продукта – обеспечение транспортной безопасности. Ключевыми потребителями данной области являются государственные и коммерческие предприятия, а также индивидуальные предприниматели, владеющие собственным автопарком и заинтересованные в повышении безопасности при управлении транспортным средством, недопущения дорожно-транспортных происшествий, связанных с нахождением человека за рулем в состоянии, опасном для вождения, а также связанного с ними финансово-экономического и социального ущерба.

Кроме того, потребителями результатов исследований и разработки могут стать действующие производители систем контроля усталости водителей и автоконцерны, производящие современные автомобили, оснащенные различными интеллектуальными системами активной и пассивной безопасности. В данном случае существующие системы могут быть усовершенствованы путем интеграции разработанного математического, алгоритмического и программного обеспечения.

## Заключение

Эффективность анализа изображений с помощью методов компьютерного зрения напрямую определяет достоверность полученной оценки функционального состояния водителя.

Разработанный метод компьютерного зрения, основанный на нейросетевой модели YoLoV5, представленный в исследовании, показал высокую эффективность для решения поставленной задачи, что подтверждается проведенными экспериментами.

Ожидается, что сочетание высокоточной оценки состояния усталости водителя с эффективными методами ее реализации в программно-аппаратном комплексе позволит не только повысить безопасность вождения, но и снизить социально-экономические последствия, связанные с авариями по причине усталости водителей.

## Литература


1. D.A. Atchison, G. Smith, *Optics of the Human Eye. Second Edition*, Taylor&Francis Group, Бока-Ратон, Флорида, США, 2023. 499 с.
2. А.М. Ахметвалеев, М.А. Подольская, А.С. Катасёв, И.В. Ахметвалеева, Р.Ф. Закиев, *Российский кардиологический журнал*, **27**, S5, 14-15 (2022).
3. И.В. Ахметвалеева, Р.Ф. Закиев, А.М. Ахметвалеев, А.С. Катасёв, *Вестник Технологического университета*, **26**, 4, 58-62 (2023).
4. Т.Н. Хацевич, *Медицинские оптические приборы. Физиологическая оптика*, СГГА, Новосибирск, 2010, 135 с.
5. А.М. Ахметвалеев, *Математические методы в технологиях и технике*, 9, 75-78 (2022).
6. Akhmetvaleev A.M., Danilchyk M.Yu., Katasev A.S., Akhmetvaleeva I.V., *Studies in Systems, Decision and Control,* **416**, 75–86 (2022).
7. Lugaresi C., Tang, J.. Nash, H.. McClanahan C., Uboweja E., Hays M., Zhang F., Chang C.L., Yong M.G., Lee J., et al., *Computer Science. Distributed, Parallel, and Cluster Computing,* 2019, 1906.08172.


## References


1. D.A. Atchison, G. Smith, *Optics of the Human Eye.* Second Edition, Taylor&Francis Group, Boca Raton, Florida, USA, 2023. 499 p.
2. A.M. Akhmetvaleev, M.A. Podolskaya, A.S. Katasev, I.V. Akhmetvaleeva, R.F. Zakiev, *Russian Journal of Cardiology,* 27, S5, 14-15 (2022).
3. I.V. Akhmetvaleeva, R.F. Zakiev, A.M. Akhmetvaleev, A.S. Katasev, *Herald of Technological University*, 26, 4, 58-62 (2023).
4. T.N. Khatsevich, *Medical optical devices. Physiological optics.* SSGA, Novosibirsk, 2010, 135 p.
5. A.M. Akhmetvaleev, *Mathematical Methods in Technology and Engineering*, 9, 75-78 (2022).
6. Akhmetvaleev A.M., Danilchyk M.Yu., Katasev A.S., Akhmetvaleeva I.V., *Studies in Systems, Decision and Control,* **416**, 75–86 (2022).
7. Lugaresi C., Tang, J.. Nash, H.. McClanahan C., Uboweja E., Hays M., Zhang F., Chang C.L., Yong M.G., Lee J., et al., *Computer Science. Distributed, Parallel, and Cluster Computing,* 2019, 1906.08172.



© **А. М. Ахметвалеев** – к-т. техн. наук, доцент кафедры Систем Информационной Безопасности (СИБ), Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева (КНИТУ им. А.Н. Туполнва), Казань, Россия, amir.akhmetvaleev@gmail.com; **И. В. Ахметвалеева** – аспирант кафедры СИБ, КНИТУ им. А.Н. Туполева, Irina.Akhmetvaleeva@gmail.com; **Р. Ф. Закиев** – ассистент кафедры СИБ, КНИТУ им. А.Н. Туполева, zrf2010@gmail.com.

© **A. M Akhmetvaleev** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, The Information Security Systems (ISS) Department, Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev (KNRTU named after A.N. Tupolev), Kazan, Russia, amir.akhmetvaleev@gmail.com; **I. V. Akhmetvaleeva** – PhD-Student of the ISS department, KNRTU named after A.N. Tupolev, Irina.Akhmetvaleeva@gmail.com; **R. F. Zakiev** – Assistant of the ISS department, KNRTU named after A.N. Tupolev, zrf2010@gmail.com.

УДК 621.928.6:681.3 DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_141

**О. С. Дмитриева, Г. Р. Бадретдинова, А. В. Дмитриев**

# ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ РАБОТЫ МУЛЬТИВИХРЕВОГО КЛАССИФИКАТОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ В СРЕДЕ ORANGE DATA MINING

*Ключевые слова: классификация частиц, эффективность классификации, машинное обучение, анализ данных, точность модели регрессии.*

*Классификация сухих частиц по размеру имеет множество применений во многих отраслях. В процессе приготовления порошки должны иметь узкое распределение частиц по размерам, поэтому применение классификаторов позволяет обеспечить заданные параметры и не допустить чрезмерного измельчения. Эксплуатационные характеристики при этом оцениваются в результате экспериментальных исследований и численного моделирования. В Ansys Fluent был смоделирован мультивихревой классификатор для изучения влияния различных факторов на эффективность классификации. Поскольку объем данных постоянно увеличивается, человеку становится трудно анализировать их вручную для принятия стратегических решений. Целью исследования является разработка модели для анализа данных с помощью программного обеспечения Orange Data Mining с визуальным интерфейсом. Представлен процесс оценки сравнительных результатов протестированной модели прогнозирования. В виджете «Тестирование и оценка» отображаются результаты девяти алгоритмов классификации, где результаты сравнения прогнозирования эффективности классификации частиц показаны со значением MSE, RMSE, MAE, MAPE и R2. Результаты оценки показали, что модели прогнозирования эффективности имеют разный уровень точности. Метод опорных векторов (SVM), метод на нейронных сетях, градиентный бустинг имеют более низкие коэффициенты регрессии для линейных MAE и RMSE по сравнению с kNN и другими алгоритмами классификации. Результат прогнозирования с помощью метода Neural Network соответствует прогнозу эффективности работы мультивихревого классификатора с небольшой погрешностью. Наилучший метод, использованный в этом исследовании, может быть повторно применен в будущих исследованиях, чтобы получить оптимальные конструкции мультивихревого сепаратора, обеспечивающие высокую точность классификации.*

**O. S. Dmitrieva, G. R. Badretdinova, A. V. Dmitriev**

# PREDICTING THE PARAMETERS OF THE MULTI VORTEX CLASSIFIER USING MACHINE LEARNING IN THE ORANGE DATA MINING ENVIRONMENT

*Keywords: particle classification, classification efficiency, machine learning, data analysis, regression model accuracy.*

*The classification of dry particles by size has many applications in many industries. During the preparation process, powders must have a narrow particle size distribution, so the use of classifiers allows you to ensure the specified parameters and prevent excessive grinding. Here, the operational characteristics are evaluated because of experimental studies and numerical modeling. A multivortex classifier was modeled in Ansys Fluent to study the influence of various factors on classification efficiency. As the amount of data is constantly increasing, it becomes difficult for a person to analyze it manually to make strategic decisions. The aim of the research is to develop a model for data analysis using Orange Data Mining software with a visual interface. The process of evaluating the comparative results of the tested forecasting model is presented. The "Testing and Evaluation" widget displays the results of nine classification algorithms, where the results of comparing the prediction of the effectiveness of particle classification are shown with the values of MSE, RMSE, MAE, MAPE and R2. The evaluation results showed that performance forecasting models have different levels of accuracy. The Support Vector Machine (SVM), neural network method, and gradient boosting have lower regression coefficients for linear MAE and RMSE compared to kNN and other classification algorithms. The prediction result using the Neural Network method corresponds to the prediction of the effectiveness of the multi-vortex classifier with a small error. The best methodology used in this study can be re-applied in future studies to get optimal multivortex separator designs that ensure high classification accuracy.*

Классификация частиц является одной из наиболее важных единичных операций при их обработке и широко применяется в ряде отраслей промышленности, включая химическую, перерабатывающую, фармацевтическую, пищевую и др. Сыпучие материалы, подвергаемые переработке, после измельчения обычно имеют широкое распределение по размерам, и это распределение может варьироваться в зависимости от свойств материала и преобладающих условий эксплуатации, что в свою очередь оказывает влияние на другие характеристики материала, такие как, текучесть, сегрегация, растворение и т.д. Для этих целей существуют гравитационные, каскадные, кипящего слоя, инерционные и центробежные классификаторы [1–4].

Широкое применение центробежных классификаторов обусловлено простой конструкцией, высокой производительностью, устойчивостью и эффективностью разделения, а также небольшой занимаемой площадью. Были проведены обширные исследования по вопросам геометрического проектирования и эксплуатации центробежных классификаторов [5–7], кроме того, предпринимаются попытки решить проблемы, возникающие при физических испытаниях, использованием вычислительной гидродинамики (CFD), но все еще существуют некоторые трудности, а проблема повышения эффективности фракционирования измельченных материалов является актуальной.

В этой связи были предприняты многочисленные попытки, как экспериментально, так и вычислительно,

углубиться в вышеупомянутые трудности, связанные с классификаторами. Авторами был разработан мультивихревой классификатор с соосно расположенными трубами, конструкция защищена патентом РФ № 201604 [8]. В результате проведения промышленных испытаний конструкция показала себя только с положительной стороны, по результатам испытаний был установлен характер работы конструкции, для эквивалентного диаметра частиц 3,70, 14,75 и 53,44 мкм эффективность составила 10, 50 и 90%. Высота внутренней трубы 190 мм, внешней – 240 мм. Внутренняя труба на 30 мм расположена выше относительно внешней трубы, ширина и высота каждого прямоугольного отверстия 6 и 60 мм соответственно, диаметр и высота цилиндрического блока равен 325 мм и 200 мм соответственно. Размеры внутренней части цилиндрической трубы и выходного патрубка – 108×4 мм, внешней цилиндрической трубы – 159×5 мм, расстояние от верхнего края внешней цилиндрической трубы до начала выходного патрубка – 45 мм. Результаты серии испытаний представлены в работе [9] и были использованы для проверки прогнозов нашей модели CFD. Эти исследования принесли полезные идеи и более четкое восприятие процесса разделения в мультивихревом классификаторе, они были дополнены численным моделированием течения с помощью пакета ANSYS Fluent. В последствии при сравнении физического эксперимента с численным погрешность составляла не более 15-20%. Граничные условия – на входе в мультивихревой классификатор задавали входную скорость потока (по объемному расходу газового потока 0,03 м$^3$/с,), на выходе из аппарата задали атмосферное давление. Плотность частиц 1075 кг/м$^3$, плотность воздуха 1,22 кг/м$^3$. Размер частиц сыпучего материала изменялся от 5 до 100 мкм. При численном моделировании сеточная модель строилась на основе проточной области, которая разбивалась на множество контрольных объемов, представленных в виде ячеек полиэдрических элементов в количестве 219668 шт. Пристеночные зоны $y^+ \approx 1$ учитывали, для этого были построены призматические слои. Применяли итерационный подход. Вычислительный процесс сопровождается несколькими предположениями и упрощениями в управляющих механизмах – форма частиц принималась сферической, взаимодействие частиц между собой при движении газового потока не учитывалось, задавалось условие прилипания частиц на дне устройства, условие отскока частиц на стенках классификатора, фазовые переходы отсутствуют, влажность не учитывается, рассматривался идеальный газ, температура потока 20°С. Была выбрана модель турбулентности k-ω SST, которая менее затратная в вычислительном отношении. В конце каждого расчета фиксировалось значение количества частиц на дне $n_{out}$, что позволяло определить эффективность работы классификатора по выражению $E = n_{out}/n_{in}$, где $n_{in} = 1000$ – количество введенных частиц [10, 11].

При этом, хотя вычислительные подходы продемонстрировали надежные возможности в моделировании сложных процессов в классификаторе, они остаются трудоемкими. Учитывая вышеизложенные опасения и принимая во внимание, что анализ регулируемых характеристик классификаторов может быть значительно обременительным, крайне важно иметь надежный инструмент для анализа, прогнозирования следующих проектов до моделирования и тестирования прототипов классификаторов удобным способом.

Другими словами, существует очевидная потребность в разработанной методике, которая может предсказать эффективность классификации в различных рабочих условиях эксплуатации мультивихревого классификатора.

С этой целью во всем мире внедряются подходы машинного обучения, которые в настоящее время широко применяются во многих областях промышленности. Идея, лежащая в основе этого интеллекта, заключается в способности запрограммированного на обучение на основе системы входных данных модуля извлекать интересную информацию с участием человека или без него. Главное преимущество этой технологии заключается в экономии затрат и времени при предоставлении тщательного обзора того, что будет храниться в базах данных. Кроме того, эти инструменты просты в реализации и позволяют избежать трудоемких экспериментальных процедур и сложных процессов интерпретации.

Следовательно, существует потребность в автоматизированных инструментах, которые могут помочь исследователям преобразовать эти огромные данные в информацию. В настоящее время доступно множество инструментов и программного обеспечения для интеллектуального анализа данных с открытым исходным кодом, например, Orange, написанный на языке Python [12].

Цель настоящей статьи заключается в разработке модели для прогнозирования параметров работы мультивихревого классификатора с использованием методов машинного обучения и анализа данных в программе Orange Data Mining. Это позволит оптимизировать процесс классификации частиц и повысить точность работы устройства за счет точного предсказания ключевых характеристик его функционирования.

Основными разделами программы являются управление данными и предварительная обработка, классификация, регрессия, ассоциация, ансамбли, кластеризация, оценка и прогнозирование. Этот инструмент имеет графический интерфейс пользователя (визуальное программирование). Графический интерфейс пользователя состоит из виджетов. Эти виджеты взаимодействуют через каналы, а определенный набор связанных виджетов называется схемой (рис. 1).

Мы загрузили набор данных, полученных в результате численного моделирования, именно они формирует дальнейшие обучающие данные («data train»), далее провели сравнительное исследование между алгоритмами классификации, такими как, случайный лес Random Forest, метод k-ближайших соседей (kNN), дерево решений Decision Tree, Gradient Boosting, метод опорных векторов SVM, метод стохастического градиентного спуска SGD, Neural Network нейронная сеть, метод регрессионного анализа PLS, композиция алгоритмов обучения AdaBoost с использованием Orange, предварительно настроив их параметры. Алгоритм классификации данных – это процедура выбора гипо-

тезы из набора альтернатив, которая наилучшим образом соответствует набору данных. Процесс классификации данных состоит из двух этапов: 1) построение модели классификатора путем изучения обучающего набора и связанных с ним меток классов, 2) использование классификатора для классификации [13].

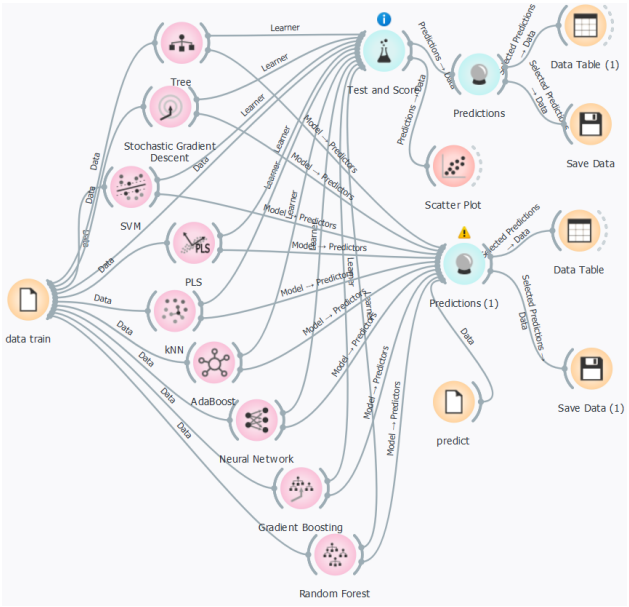



**Рис. 1 – Поток обработки данных (workflow) в программе Orange Data Mining 3.37.0, созданный для предиктивного анализа мультивихревого классификатора**

**Fig. 1 – Data processing flow (workflow) in the Orange Data Mining 3.37.0 program, created for predictive analysis of a multi-vortex classifier**

Для анализа использовались следующие модели с параметрами [14, 15]:

Random Forest – это метод ансамблевого обучения, основанный на бинарных деревьях решений. В данном случае, минимальное количество экземпляров в каждом листе дерева равно 2, а максимальная глубина дерева ограничена 5 уровнями. Обучение прекращается, когда достигается 95% большинства.

k-Nearest Neighbors (kNN) или метод k-ближайших соседей – это непараметрический метод классификации и регрессии, который использует ближайших соседей для предсказания. В данном случае, используется 3 соседа и Евклидова метрика для определения расстояния между объектами. Веса присваиваются на основе кратчайшего расстояния. kNN не делает строгих предположений о распределении базовых данных, поэтому алгоритм очень гибкий. Однако kNN имеет высокую вычислительную сложность, особенно для больших наборов данных, поскольку требует вычисления расстояния между каждой парой данных.

Дерево принятия решений Decision Tree – это метод обучения с учителем, который использует бинарные деревья для принятия решений. В данном случае, используется 25 нейронов с функцией активации выпрямленный линейный блок ReLU. Обучение осуществляется с помощью решателя L-BFGS-B с максимальным количеством итераций 200 и включенным воспроизводимым обучением.

Gradient Boosting – это метод ансамблевого обучения, который использует градиентный спуск для последовательного добавления слабых моделей (деревьев). В данном случае, используется метод CatBoost с 100 деревьями, скоростью обучения 0.3, регуляризацией lambda 3, глубиной деревьев True и субдискретизацией 1.0.

Метод опорных векторов Support Vector Machine (SVM) – это метод машинного обучения, который используется для задач классификации и регрессии, где находится гиперплоскость, разделяющая классы с максимальным зазором. В данном случае, используется линейное ядро с параметрами: C 1, эпсилон 0.1, регрессия C 1, предел сложности v 0,1, числовая толерантность 0,001, лимит итераций 100 и гиперпараметр ядра 0,1.

Метод стохастического градиентного спуска Stochastic Gradient Descent (SGD) – это метод оптимизации, который используется для обучения перцептронов и нейронных сетей. Параметры границы классов устанавливаются на основе градиента, определяющего направление наиболее быстрого уменьшения суммы ошибок классификации. В данном случае, используется скорость обучения 0,1, регуляризация Ridge или L2 с силой регуляризации 0,00001, 100 итераций, толерантность 0,001, перемешивание данных после каждой итерации и фиксированное значение случайного перемешивания 0.

Neural Network – это метод машинного обучения, основанный на искусственных нейронных сетях. В данном случае, используется 25 нейронов с активацией ReLU, решателем L-BFGS-B с максимальным количеством итераций 200, включенным воспроизводимым обучением.

Partial Least Squares (PLS) – это метод регрессионного анализа, который используется для уменьшения размерности данных. В данном случае, используется 2 компонента, масштабирование признаков и целей, а также лимит количества итераций 500.

AdaBoost – это метод ансамблевого обучения, который использует слабые модели для создания сильного классификатора. В данном случае, базовым оценщиком является дерево с 50 оценщиками, коэффициентом обучения 1.0 и методом бустинга SAMME.R. Алгоритм классификации – линейный, с фиксацией случайных чисел на значении 42.

Здесь тестовые данные используются для оценки точности правил классификации. В задаче классификации необходимо не только определить принадлежность объекта классу по набору атрибутов, но и оценить вероятность такой классификации. Показатель точности, который представляет собой процент правильно классифицированных экземпляров, используется для оценки эффективности алгоритма классификации.

Большое количество алгоритмов классификации позволяет сравнивать их применение и выбирать наиболее подходящий алгоритм для решения задачи по предложенному набору данных с помощью виджета «Test and Score» (таблица). Входом для него служат данные для обучения и тестирования алгоритмов и сами алгоритмы. Выходом являются оценки характеристик алгоритмов. Результаты прогнозирования

можно просмотреть с помощью виджета «Predictions» и графика «Scatter Plot», чтобы увидеть моделирование формы диаграммы разброса.

В этом же виджете «Test and Score» также отображаются результаты методов оценки, где результаты сравнения двух моделей прогнозирования эффективности классификации показаны со значением MSE, RMSE, MAE, MAPE и R2.

**Таблица 1 – Параметры и результаты виджета «Test and Score»**

**Table 1 – Parameters and results of the «Test and Score» widget**

| Алгоритм классификации | MSE | RMSE | MAE | MAPE | R2 |
|---|---|---|---|---|---|
| Neural Network | 0,001 | 0,033 | 0,022 | 0,107 | 0,988 |
| SVM | 0,002 | 0,045 | 0,035 | 0,181 | 0,977 |
| Gradient Boosting | 0,002 | 0,045 | 0,030 | 0,229 | 0,977 |
| kNN | 0,003 | 0,055 | 0,039 | 0,122 | 0,965 |
| AdaBoost | 0,005 | 0,069 | 0,054 | 0,194 | 0,945 |
| Random Forest | 0,005 | 0,074 | 0,055 | 0,202 | 0,938 |
| Tree | 0,010 | 0,098 | 0,075 | 0,258 | 0,891 |
| PLS | 0,015 | 0,124 | 0,093 | 0,274 | 0,824 |
| SGD | 0,015 | 0,124 | 0,093 | 0,273 | 0,823 |

MSE (среднеквадратическая ошибка) является ключевой метрикой для оценки качества моделей машинного обучения и регрессии. Она вычисляется как среднее значение квадратов разностей между истинными и предсказанными значениями. RMSE (корень среднеквадратической ошибки) представляет собой квадратный корень из MSE и используется для сравнения точности моделей с различными масштабами и единицами измерения. MAE (средняя абсолютная ошибка) измеряет среднюю абсолютную разницу между истинными и предсказанными значениями, что позволяет сравнивать модели с разными масштабами и единицами измерения. Меньшее значение MAE указывает на то, что модель более точно предсказывает значение, которое действительно имеет место. MAPE (средняя процентная ошибка, доля MAE) оценивает среднюю процентную разницу между истинными и предсказанными значениями, также учитывая различия в масштабах и единицах измерения. R2 (коэффициент детерминации) является метрикой для оценки качества моделей в контексте линейной регрессии и принимает значения от 0 до 1, где 0 указывает на отсутствие корреляции, а 1 – на идеальную корреляцию между истинными и предсказанными значениями.

Точность модели прогнозирования при составлении прогнозов определяется наименьшим значением каждого метода оценки точности данных (табл. 1). В ходе исследования были получены результаты, представленные в таблице. Анализ данных позволяет сделать вывод, что наиболее эффективными моделями машинного обучения и регрессии для прогнозирования параметров мультивихревого классификатора являются нейронные сети, метод опорных векторов (SVM) и градиентный бустинг. Модели Tree, PLS и Stochastic Gradient Descent являются менее эффективными.

На рисунках 2–5 представлен процесс оценки сравнительных результатов протестированной модели прогнозирования эффективности классификации от диаметра частиц при разных скоростях потока в мультивихревом классификаторе с помощью виджета диаграмма рассеяния «Scatter Plot», где можно выделить выбросы – точки данных, которые значительно отличаются от других наблюдений.

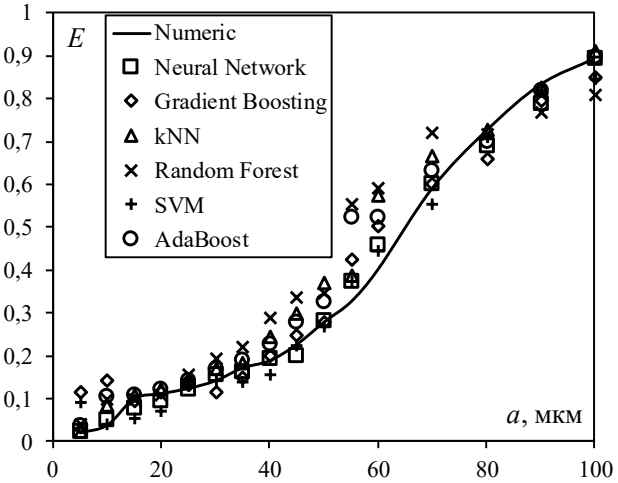



**Рис. 2 – Зависимость эффективности работы мультивихревого классификатора от диаметра частиц.** Скорость газа на входе в мультивихревой классификатор составляет 1,5 м/с. Результаты численного моделирования представлены линией, а результаты на основе моделей машинного обучения – точками

**Fig. 2 – The dependence of the efficiency of the multi vortex classifier on the particle diameter.** The gas velocity at the entrance to the multi-vortex classifier is 1.5 m/s. The results of numerical modeling are represented by a line, and dots represent the results based on machine learning models

Скорость потока может значительно влиять на эффективность классификации (рис. 2–5). При высокой скорости потока турбулентность может увеличиваться, что может затруднить точное разделение частиц по размерам. С другой стороны, оптимальная скорость потока может способствовать более четкому разделению частиц, улучшая эффективность классификации.

Нейронные сети Neural Network способны выявлять сложные зависимости в данных и могут быть более устойчивыми к изменениям в диаметре частиц. Однако, для их обучения требуется больше данных и вычислительных ресурсов. Оптимальная калибровка параметров метода может привести к значительной точности модели, поэтому необходим систематический анализ, чтобы увидеть влияние этих параметров на производительность.

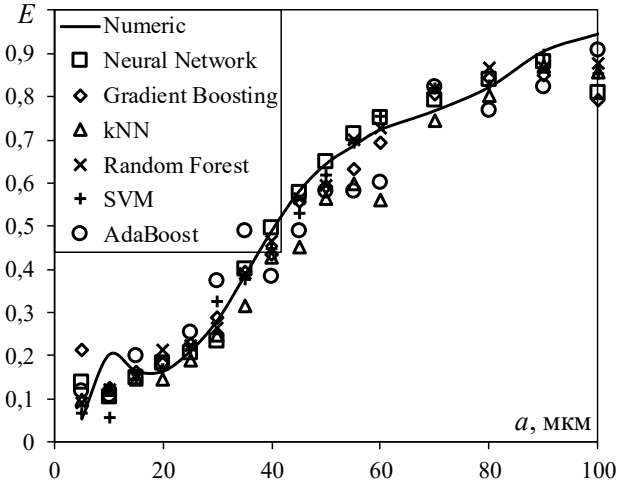



**Рис. 3 – Зависимость эффективности работы мультивихревого классификатора от диаметра частиц.** Скорость газа на входе в мультивихревой классификатор составляет 8 м/с. Результаты численного моделирования представлены линией, а результаты на основе моделей машинного обучения – точками

**Fig. 3 – The dependence of the efficiency of the multi vortex classifier on the particle diameter.** The gas velocity at the entrance to the multi-vortex classifier is 8 m/s. The results of numerical modeling are represented by a line, and dots represent the results based on machine learning models

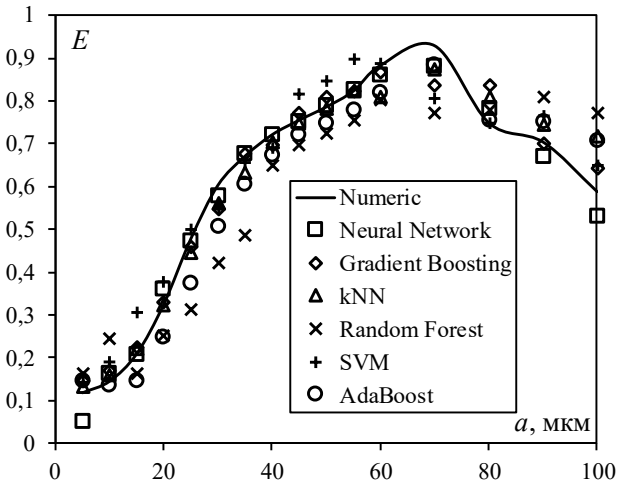



**Рис. 4 – Зависимость эффективности работы мультивихревого классификатора от диаметра частиц.** Скорость газа на входе в мультивихревой классификатор составляет 25 м/с. Результаты численного моделирования представлены линией, а результаты на основе моделей машинного обучения – точками

**Fig. 4 – The dependence of the efficiency of the multi vortex classifier on the particle diameter.** The gas velocity at the entrance to the multi-vortex classifier is 25 m/s. The results of numerical modeling are represented by a line, and dots represent the results based on machine learning models

kNN модель может быть эффективной для задач классификации, где данные имеют четкие границы между классами. Однако, с увеличением диаметра частиц, различия между классами могут становиться менее выраженными, что может снизить точность kNN. AdaBoost чувствителен к шумным данным и выбросам, что снижает его эффективность. Шум состоит из ошибок измерения, аномалий или несоответствий в собранной информации. Обработка шума важна, поскольку он может привести к ненадежным моделям и неверным прогнозам. Gradient Boosting требует тщательной настройки гиперпараметров для достижения оптимальной производительности, метод также чувствителен к шуму, хоть и менее, чем AdaBoost.

Отклонение Random Forest связано с тем, что выбор количества деревьев и глубины может повлиять на производительность, хоть он и менее чувствителен к настройке параметров.

С увеличением скорости потока до 25 м/с и диаметра частиц (от 70 мкм), различия между классами могут становиться менее выраженными, что усложняет задачу классификации. Это может быть связано с тем, что более крупные частицы могут иметь схожие аэродинамические свойства, что затрудняет их разделение из-за турбулизации потока (рис. 4).

Каждая из этих моделей имеет свои сильные и слабые стороны, и выбор подходящей модели зависит от специфики задачи, доступных данных и вычислительных ресурсов. Экспериментирование с различными моделями и их настройка может помочь найти оптимальное решение.

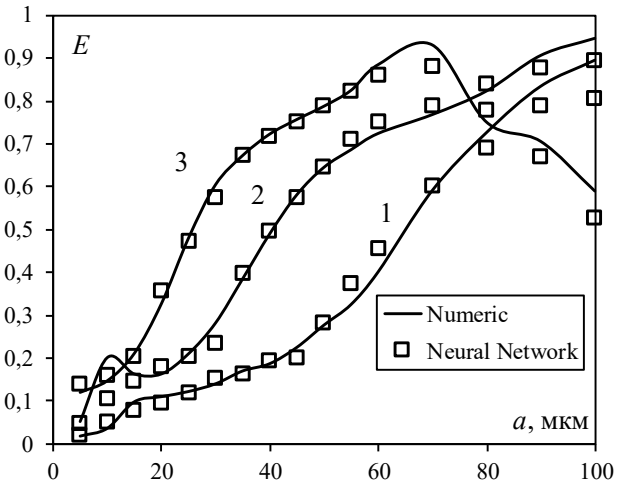



**Рис. 5 – Зависимость эффективности работы мультивихревого классификатора от диаметра частиц. Скорость газа на входе в мультивихревой классификатор, м/с:** *1* – 1,5; *2* – 8; *3* – 25. Результаты численного моделирования представлены в виде линии, а результаты, полученные с помощью модели машинного обучения Neural Network, показаны в виде точек

**Fig. 5 – The dependence of the efficiency of the multi vortex classifier on the particle diameter. Gas velocity at the entrance to the multi-vortex classifier, m/s:** *1* – 1,5; *2 – 8*; 3 – 25. The results of numerical simulation are presented as a line, and the results got using the Neural Network machine learning model are shown as dots

Более низкие скорости потока приводят к более крупным размерам фракций, т.к. эффективная центробежная сила, действующая на частицу, снижается, что

снижает четкость классификации и является нежелательным (рис. 5). Отметим, что прогнозы практически полностью совпадают с исходными данными. Для достижения наилучших результатов важно учитывать все эти факторы и, возможно, использовать комбинацию различных методов машинного обучения для оптимизации процесса классификации.

Таким образом, предлагаемый метод, основанный на использовании программы Orange Data Mining, открывает большие возможности для поиска наиболее подходящих моделей машинного обучения и прогнозирования неизвестных параметров. Это, в свою очередь, значительно сокращает время, необходимое для численного моделирования, и позволяет быстрее получать необходимые результаты экспериментальным путем.

Кроме того, предложенный подход позволяет сократить расход материалов и энергии, необходимых для проведения экспериментальных исследований.

Разработанная модель точно отражает характеристики разделения частиц и может использоваться для изучения мультивихревого классификатора. Небольшая доработка модели позволит получить оптимальные размеры мультивихревого классификатора и технологические параметры, при которых его эксплуатация будет наиболее эффективной с высокой точностью классификации.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-20061, https://rscf.ru/project/24-29-20061/.*

*The research was carried out at the expense of the grant of the Russian Science Foundation No. 24-29-20061, https://rscf.ru/project/24-29-20061/.*

## Литература

1. J. Chladek, C.K. Jayarathna, B.M.E. Moldestad, L-A Tokheim, *Chemical Engineering Science*, **177**, 151–162 (2018). DOI: 10.1016/j.ces.2017.11.042.
2. В.Б. Пономарев, В.Л. Данилов, А.В. Катаев, *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*, 2, 172–174 (2010).
3. A.K. Pukkella, J. Cilliers, K. Hadler, *Powder Technology*, **433**, 119217 (2024). DOI: 10.1016/j.powtec.2023.119217.
4. В.Я. Борщев, А.А. Кузнецова, *Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского*, **48**, 4, 147-151 (2013).
5. Q. Zhao, B. Cui, A. Ji, T. Song, Y. Shen, *Advanced Powder Technology*, **35**, 4, 104398 (2024). DOI: 10.1016/j.apt.2024.104398.
6. Р.Р. Турубаев, А.В. Шваб, *Инженерно-физический журнал*, **95**, 5, 1248–1256 (2022).
7. М.А. Юровская, Д.Е. Смирнов, А.В. Сугак, В.К. Леонтьев, *Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология*, **57**, 10, 84–86 (2014).
8. Пат. РФ № 201604, заявл. 26.08.2023, опубл. 23.12.2023.
9. В.Э. Зинуров, А.В. Дмитриев, О.С. Дмитриева, К.С. Моисеева, *Вестник технологического университета*, **25**, 4, 58–63 (2022). DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_4_58.
10. V.E. Zinurov, A.V. Dmitriev, I.N. Madyshev, O.S. Dmitrieva, *Chemical and Petroleum Engineering*, **57**, 531–537 (2021). DOI: 10.1007/s10556-021-00971-4.
11. В.Э. Зинуров, А.В. Дмитриев, И.И. Насырова, О.С. Дмитриева, *Вестник технологического университета*, **25**, 4, 71–76 (2022). DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_4_71.
12. A. Naik, L. Samant, *Procedia Computer Science*, **85**, 662–668, (2016). DOI: 10.1016/j.procs.2016.05.251.
13. В.В. Братищенко, *Информационные технологии в бизнес-аналитике с использованием Orange3 и Python*. Изд. дом БГУ, Иркутск, 2021. 117 с.
14. M. Zandieh, A. Kazemi, M. Ahmadi, *Desalination and Water Treatment*, **236**, 123–143 (2021). DOI: 10.5004/dwt.2021.27691.
15. A. Milićević, S. Belošević, M. Žarković, I. Tomanović, N. Crnomarković, A. Stojanović, G. Stupar, L. Deng, D. Che, *Biomass and Bioenergy*, **174**, 106817 (2023). DOI: 10.1016/j.biombioe.2023.106817.

## References

1. J. Chladek, C.K. Jayarathna, B.M.E. Moldestad, L-A Tokheim, *Chemical Engineering Science*, **177**, 151–162 (2018). DOI: 10.1016/j.ces.2017.11.042.
2. 2. V.B. Ponomarev, V.L. Danilov, A.V. Kataev, *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*, 2, 172–174 (2010).
3. A.K. Pukkella, J. Cilliers, K. Hadler, *Powder Technology*, **433**, 119217 (2024). DOI: 10.1016/j.powtec.2023.119217.
4. V.Ya. Borshchev, A.A. Kuznetsova, *Voprosy sovremennoy nauki i praktiki. Universitet im. V.I. Vernadskogo*, **48**, 4, 147-151 (2013).
5. Q. Zhao, B. Cui, A. Ji, T. Song, Y. Shen, *Advanced Powder Technology*, **35**, 4, 104398 (2024). DOI: 10.1016/j.apt.2024.104398.
6. R.R. Turubaev, A.V. Shvab, *Inzhenerno-fizicheskiy zhurnal*, **95**, 5, 1248–1256 (2022).
7. M.A. Yurovskaya, D.E. Smirnov, A.V. Sugak, V.K. Leont'ev, *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, **57**, 10, 84–86 (2014).
8. Pat. RF № 201604, zayavl. 26.08.2023, opubl. 23.12.2023.
9. V.E. Zinurov, A.V. Dmitriev, O.S. Dmitrieva, K.S. Moiseeva, *Herald of Technological University*, **25**, 4, 58–63 (2022). DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_4_58.
10. V.E. Zinurov, A.V. Dmitriev, I.N. Madyshev, O.S. Dmitrieva, *Chemical and Petroleum Engineering*, **57**, 531–537 (2021). DOI: 10.1007/s10556-021-00971-4.
11. V.E. Zinurov, A.V. Dmitriev, I.I. Nasyrova, O.S. Dmitrieva, *Herald of Technological University*, **25**, 4, 71–76 (2022). DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_4_71.
12. A. Naik, L. Samant, *Procedia Computer Science*, **85**, 662–668, (2016). DOI: 10.1016/j.procs.2016.05.251.
13. V.V. Bratishchenko, *Informatsionnye tekhnologii v biznes-analitike s ispol'zovaniem Orange3 i Python*. Izd. dom BGU, Irkutsk, 2021. 117 p.
14. M. Zandieh, A. Kazemi, M. Ahmadi, *Desalination and Water Treatment*, **236**, 123–143 (2021). DOI: 10.5004/dwt.2021.27691.
15. A. Milićević, S. Belošević, M. Žarković, I. Tomanović, N. Crnomarković, A. Stojanović, G. Stupar, L. Deng, D. Che, *Biomass and Bioenergy*, **174**, 106817 (2023). DOI: 10.1016/j.biombioe.2023.106817.

© **О. С. Дмитриева** – к.т.н., доцент кафедры оборудования пищевых производств, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, ja_deva@mail.ru; **Г. Р. Бадретдинова** – ассистент кафедры автоматизации технологических процессов и производств (АТПП), Казанский государственный энергетический университет (КГЭУ), nice.badretdinova@mail.ru; **А. В. Дмитриев** – д.т.н., зав. кафедрой АТПП, КГЭУ, ieremiada@gmail.com.

© **O. S. Dmitrieva** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, Department of Food Production Equipment, Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia, ja_deva@mail.ru; **G. R. Badretdinova** – Assistant of the Department of Automation of Technological Processes and Production (ATPP), Kazan State Energy University (KSEU), nice.badretdinova@mail.ru; **A. V. Dmitriev** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Head of the ATPP department, KSEU, ieremiada@gmail.com.

*УДК 004.896* *DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_147*

**А. В. Каляшина**

# АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ФИЛЬТРАЦИИ СИГНАЛОВ СЕНСОРНЫХ УСТРОЙСТВ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ДВИЖЕНИЕМ МОБИЛЬНОГО РОБОТА НА РОССИЙСКОЙ ПЛАТФОРМЕ TRACKDUINO

*Ключевые слова: цифровая фильтрация, фильтр Калмана, медианный фильтр, ультразвуковой датчик, инфракрасный датчик, датчик положения.*

*Данное исследование посвящено сравнительной оценке работы цифровых фильтров для фильтрации сигналов, получаемых с датчиков. Сенсорная информация о местоположении мобильных роботов, объектах внешней среды, включая возможные препятствия, ее общая 3D картина является основой для построения модели окружающего пространства, выбора направления и траектории движения в соответствии с выполняемыми задачами, именно поэтому крайне важно получать качественный сигнал с сенсорного устройства. С инженерной точки зрения имеет смысл классифицировать сенсорные устройства по виду их выходных сигналов. Этот критерий важен для подключения сенсора к контроллеру через интерфейс. Задачей данного исследования было обеспечение траектории движения мобильного робота, передвигающегося в ограниченном пространстве и управляемого системой управления, получающей информацию от сенсорных устройств. Для этого были выполнены следующие этапы: получен устойчивый сигнал от датчиков, с помощью программного обеспечения Arduino IDE получены графики исходных сигналов датчиков, проведена предварительная обработка сигналов (фильтрация), обработанные сигналы переданы в контроллер. В качестве сенсорных устройств были использованы: ультразвуковой датчик для определения дальности препятствий, два инфракрасных датчика для определения границы траектории движения и датчик положения для ориентации робота в пространстве. В рамках данной статьи приведены результаты фильтрации сигналов с использованием фильтра Калмана и медианного фильтра. Для их реализации разработан программный код на языке Си++. В статье рассмотрены основные методы подавления шумов и особенности цифровых фильтров. В результате исследования определены особенности применения нелинейного медианного фильтра и фильтра Калмана.*

**A. V. Kalyashina**

# ANALYSIS OF EFFICIENCY OF SENSOR SIGNAL RECOGNITION AND FILTRATION FOR MOBILE ROBOT MOTION CONTROL ON RUSSIAN PLATFORM TRACKDUINO

*Keywords: digital filtering, Kalman filter, median filter, ultrasonic sensor, infrared sensor, position sensor.*

*This study is devoted to the comparative evaluation of the digital filters for filtering signals received from sensors. Sensory information about the location of mobile robots, environmental objects, including possible obstacles, its overall 3D picture is the basis for constructing a model of the surrounding space, choosing the direction and trajectory of movement in accordance with the tasks performed, which is why it is extremely important to receive a high-quality signal from a sensor device. From an engineering point of view, it makes sense to classify sensor devices by the type of their output signals. This criterion is important for connecting the sensor to the controller via the interface. The objective of this study was to ensure the trajectory of movement of a mobile robot moving in a limited space and controlled by a control system receiving information from sensor devices. For this, the following steps were performed: a stable signal from the sensors was received, graphs of the original sensor signals were obtained using the Arduino IDE software, preliminary signal processing (filtering) was carried out, the processed signals were transmitted to the controller. The following sensor devices were used: an ultrasonic sensor for determining the distance of obstacles, two infrared sensors for determining the boundary of the trajectory of movement, and a position sensor for orienting the robot in space. This article presents the results of signal filtering using the Kalman filter and the median filter. A program code in C++ was developed for their implementation. The article considers the main methods of noise suppression and the features of digital filters. As a result of the study, the features of using a nonlinear median filter and a Kalman filter were determined.*

## Введение

В мобильной робототехнике используются разнообразные сенсорные устройства, работа которых основана на применении различных измерительных технологий. С инженерной точки зрения имеет смысл классифицировать сенсорные устройства по виду их выходных сигналов. Именно этот критерий важен для подключения сенсора к контроллеру через интерфейс. В таблице 1 приведены типичные выходные данные сенсоров и соответствующие им типовые приложения.

Датчики, используемые в мобильной робототехнике, зависят от поставленной перед роботом задачи. Например, дальномеры и локаторы – определяют расстояния до объектов, тактильные датчики – фиксируют соприкосновение с объектами внешней среды, используются для очувствления рабочих органов манипуляторов и корпуса мобильного робота; для определения положения в пространстве используют гироскопы, акселерометры, магнитометры, инклинометры, одометры, спутниковые системы навигации. Кроме того, могут быть сугубо специальные сенсорные системы, которые применяются для решения специфических задач, например, для выявления особо опасных объектов или процессов [2].

Сенсорная информация о местоположении мобильных роботов, объектах внешней среды, включая возможные препятствия, ее общая 3D картина является основой для построения модели окружающего пространства, выбора направления и траектории движения в соответствии с выполняемыми задачами [1, 2].

**Таблица 1 – Выходные сигналы сенсоров**

**Table 1 – Sensor output signals**

| Выходной сигнал сенсора | Типовое приложение |
|---|---|
| Двоичный сигнал (0 или 1) | Тактильный датчик |
| Аналоговый сигнал | Инклинометр |
| Синхросигнал (ШИМ) | Гироскоп |
| Последовательный канал (RS232 или USB) | GPS-модуль |
| Параллельный канал | Цифровая камера |

## Описание процесса исследования

Задача данного исследования – обеспечить траекторию движения мобильного робота, передвигающегося по складу и управляемого сигналами с сенсорных устройств. Данная задача включает три подзадачи:

1) получение сигналов от датчиков и их предварительная обработка (нижний уровень аппаратной логики);

2) передача готового сигнала на уровень контроллера;

3) использование сигналов для управления движением

Для решения поставленной задачи использован гусеничный робот на платформе TrackDuino. Данный мобильный робот имеет двухуровневую систему управления (нижний и верхний уровень), схема автоматизированной системы управления (АСУ) представлена на рис. 1.

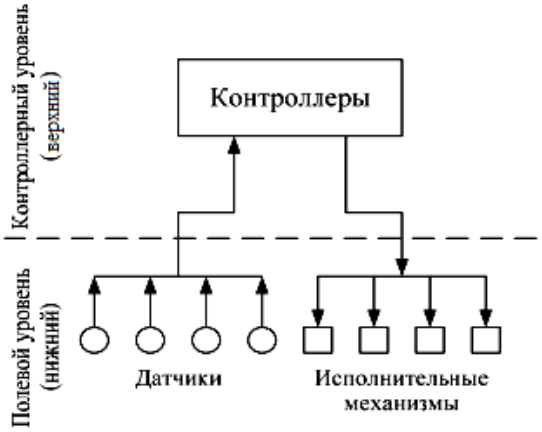



**Рис. 1 – Двухуровневая система управления**

**Fig. 1 – Two-level control system**

Нижний уровень АСУ представлен контрольно-измерительными приборами и исполнительными устройствами [3].

Верхний уровень реализован на базе программируемого контроллера, задача которого – формировать команды управления в соответствии с алгоритмом. Передача данных от датчика к контроллеру может происходить как по инициативе контроллера (опрашивание), так и по инициативе датчика (через прерывания) [4]. В первом случае контроллер должен постоянно проверять, готов ли датчик к передаче данных, считывая в цикле статус датчика. Такая технология требует больших затрат времени в сравнении с альтернативной технологией – передачей данных по инициативе датчика, для которой необходим свободный канал прерывания. Посредством прерывания датчик сигнализирует о готовности передачи данных, и контроллер немедленно реагирует на запрос.

В качестве сенсорных устройств были использованы:

- ультразвуковой датчик модели HC-SR04 – определяет дальность до препятствий;
- два инфракрасных датчика – определяют границы траектории движения;
- датчик положения (акселерометр и гироскоп) – определяет положение в пространстве.

В контроллере оценивается достоверность цифрового сигнала и проводится цифровая фильтрации. Контроллер подключен к ЭВМ через USB-порт, по которому происходит загрузка фильтра. После фильтрации сигнал еще раз проверяется на достоверность и передается на цифро-аналоговый преобразователь (ЦАП), где уже обработанный сигнал преобразуется в аналоговый вид и поступает на исполнительные механизмы.

В процессе исследования были выполнены следующие процедуры:

- подключение сенсора к контроллеру;
- разработка алгоритма преобразования аналогового сигнала в цифровой (на языке Си++);
- получение сигнала с контроллера, подключенного к компьютеру через последовательный порт;
- преобразование выборки значений сигналов в графический формат;
- выбор и применение оптимального цифрового фильтра.

В качестве объектов исследования выбраны три типа датчиков:

- инфракрасный датчик;
- ультразвуковой датчик HC-SR04;
- датчик положения (совмещенный акселерометр и гироскоп) GY-521.

Инфракрасный датчик позволяет определить условное расстояние до хорошо отражающих свет поверхностей. Расчет расстояния от светодиода до фотодиода проводится по формуле [3,6]:

$$l = \frac{d}{\tan\alpha} + \frac{d}{\tan\beta},$$

где $l$ – расстояние от светодиода до фотодиода; $d$ – расстояние от светоотражающей поверхности до диодов; $\alpha$ и $\beta$ – углы при диодах.

Ультразвуковой датчик работает на основе принципа эхолокации – посылая пучок ультразвука, и получая его отражение с задержкой, устройство

определяет наличие объектов и расстояние до них, тем самым давая возможность вовремя среагировать на сигнал и подать команду на обход препятствия.

Для вычисления расстояния до объекта необходимо знать скорость распространения звука в воздухе $(v)$ и время между излучением и принятием ультразвуковой волны $(t)$, расчет проводится по следующей формуле [7]:

$S = \frac{v*t}{2}$.

Диапазон дальности измерения расстояния обычно составляет от 2 до 300 см. При этом, на функционирование датчика не оказывают существенного влияние внешние помехи, такие как электромагнитные излучения и солнечная энергия.

Инфракрасный и ультразвуковой датчики используют стандартный 3-пиновый разъем и подключается в любой из портов IN контроллера (работает только с входными сигналами) [8].

Ориентацию и позиционирование мобильного робота реализуется с помощью комбинации акселерометра и гироскопа, используя усредненные значения.

Акселерометр – это устройство, измеряющее проекцию кажущегося ускорения на одну или несколько осей, называемых осями чувствительности. При повороте датчика из положения одного положения в другое, когда на ось акселерометра действует сила тяжести, можно измерить угол наклона акселерометра по отношению к этой силе [3, 9]. Измеряемое значение кажущегося ускорения свободного падения будет уменьшаться в соответствии с выражением [3, 10]:

$F_x = mg \cos\alpha$,

где $\alpha$ – угол наклона датчика; $F_x$ – проекция вектора ускорения свободного падения на ось чувствительности $x$

Таким образом, угол наклона можно найти:

$\alpha = \arccos\frac{F_x}{mg}$.

Гироскоп реагирует на изменение угловой скорости на одной или нескольких осях [11,12].

Датчик положения использует интерфейс $I^2C$ и подключается к любому из двух соответствующих портов контроллера [11,12].

## Цифровая обработка сигналов

Цифровая обработка сигналов – это метод обработки информации, основанный на определенной последовательности с установленным периодом дискретизации. [3,13]

Одна из основных задач обработки сигналов – устранение помех и шумов. Эта задача достаточно легко решается только в случае избыточного входного сигнала с детерминированными параметрами. Цифровую систему, предназначенную для преобразования и обработки дискретных сигналов, называют цифровым фильтром.

Любой измерительный прибор (датчик) обладает некоторой погрешностью, так как на него оказывают влияние внутренние и внешние воздействия, что приводит к искажению полученного сигнала шумовыми составляющими.

Рассмотрим основные методы подавления шумов.

*Метод медианного сглаживания* [7, 14] – эффективно убирает выбросы в данных, но потенциально меняет площадь и высоту пика.

*Метод скользящего среднего* является самым простым -вычисляется среднее, которое считается сглаженным значением в центрально точке. Вместо простого среднего можно использовать взвешенное среднее [7].

*Метод Савицкого-Голея* основан на применении численного метода наименьших квадратов. [7,15]. Значение полинома определяется за счет весовых коэффициентов точек, положительных в центре окна фильтрации и отрицательных по краям. Предварительно вычисляется взвешенное среднее значение весовых коэффициентов.

*Фильтр Калмана* ориентирован на фильтрацию значения в последней (по времени) из измеренных точек и использует при формировании нового значения предыдущий результат фильтрации (рекурсивность) [4,5]. Если взять простой вариант фильтра Калмана то суммарное значение сигнала после фильтрации представляет сумму последнего измеренного параметра и предыдущего сглаженного. Постоянные коэффициенты не зависят от времени. Альтернативное название этого метода - экспоненциальное сглаживание [16]. Необходимо учитывать несимметричность фильтра Калмана так как он учитывает точки, полученные ранее анализируемой, при этом более поздние значения не берутся в расчет [7].

В таблице 2 представлены особенности цифровых фильтров

В данном исследовании применялись два фильтра – Калмана и медианный. Применение методов обработки исходного сигнала повышает требования к аппаратной части изделия по причине более высокой вычислительной сложности, что было признано нецелесообразным в условиях настоящей задачи

Метод медианной фильтрации, широко применяется для ослабления воздействия смешанных помех и обеспечивает большую устойчивость оценки полезного сигнала при возникновении одиночных экстремальных значений [7]. Выходной сигнал $y_k$ медианного фильтра шириной $2n+1$ для текущего отсчета $k$ формируется из входной последовательности $(x_{k-1}, x_k, x_{k+1})$ в соответствии с формулой:

$y_k = med(x_{k-n}, x_{k-n+1}, \dots x_k, x_{k+1}, \dots x_{k+n-1}, x_{k+n})$.

Элементы ранжированы по порядку возрастания.

Работа линейного фильтра Калмана основана на рекуррентной формуле, учитывающей среднеквадратичное отклонение ошибки, дисперсию ошибки сенсора и дисперсию ошибки координаты.

Реализация фильтра Калмана основана на рекуррентной формуле [7]:

$x_{k+1}^{opt} = K * z_{k+1} + (1-K)(x_k^{opt} + u_k)$,

где $x_{k+1}^{opt}$ – отфильтрованное значение на данном шаге; $z_{k+1}$ – значение выхода сенсора; $u_k$ – скорость обмена данными; $K$ – коэффициент Калмана, который определяется:

$$K = \frac{Ee_k^2+\sigma_\xi^2}{Ee_k^2+\sigma_\xi^2+\sigma_\eta^2},$$

где $E$ – среднеквадратичное отклонение от квадрата ошибки $e_k$; $\sigma_\xi$ – дисперсия ошибки сенсора; $\sigma_\eta$ – дисперсия ошибки координаты.

**Таблица 2 – Особенности цифровых фильтров**

**Table 2 – Features of digital filters**

| Фильтр | Особенности фильтра |
|---|---|
| Медианный фильтр | - простая структура<br>- не изменяет ступенчатые и пилообразные функции;<br>- хорошо подавляет одиночные импульсные помехи и случайные шумовые выбросы |
| Фильтр скользящая средняя | - фильтр дает функцию тренда, в наибольшей мере приближенную к значениям исследуемого ряда;<br>- к исследуемому ряду можно добавить новые значения;<br>- нахождение тренда не требует серьезных вычислительных ресурсов |
| Фильтр Савицкого - Голея | - плоскость частотной характеристики в полосе пропускания;<br>- умеренное затухание в полосе подавления;<br>- нулевой сдвиг фаз. |
| Фильтр Калмана | - средний квадрат ошибки фильтра минимален;<br>- получение оптимальных, непрерывно обновляемых оценок положения и скорости некоторого объекта по результатам временного ряда неточных измерений его местоположения;<br>- использует вероятностную модель динамики цели, задающую тип вероятного движения объекта |
| Преобразование Фурье | - выдает простые для расчетов формулы и прозрачную интерпретацию результатов;<br>- позволяет получать такие характеристики сигнала, как среднеквадратичное значение вибрации на исследуемых диапазонах частот, оценки параметров вибрации на кратных частотах и другие;<br>- применяется для анализа спектра диагностируемого объекта |
| Вейвлет фильтрация | - высокая эффективность на основе вейвлет-преобразования;<br>- возможность автоматической настройки параметров;<br>- выдает низкочастотные и высокочастотные характеристики сигнала |

Платой-микроконтроллером выступает плата Trackduino, разработанная российской компанией Robotrack. Она является полной копией платформы Arduino Uno как на аппаратном, так и на программном уровнях (языком программирования выступает оптимизированная под архитектуру версия языка C++). Центральным процессором на данной плате является чип ATMega2560 [10].

Принцип обработки сигнала ИК-датчика заключается в обнаружении «эха» сигнала, полученного через ИК-приёмник. На результат работы датчика оказывает влияние материал препятствия, который влияет на коэффициент отражения сигнала. В связи с этим дальность обнаружения объектов может изменяться. [9,16]

Проведем для данного датчика фильтрацию, так как на ИК-приёмнике постоянно присутствуют шумы, вызванные внешним освещением.

С помощью программного обеспечения Arduino IDE получен график исходного сигнала инфракрасного датчика.

На рис.2 представлен фрагмент программного кода для реализации фильтра Калмана

```
float errmeasure = 40; // разброс измерения
float errestimate = 40;  // разброс оценки
float q = 0.5;  // скорость изменения значений
float currentestimate = 0.0;
float lastestimate = 0.0;
float kalmangain = 0.0;

void setup() {
  Serial.begin(9600);
}

void loop() {
  byte value = analogRead(A7);
  Serial.print("X ");
  Serial.print(value);
  Serial.print(" Filtered ");
  byte filtered = filter(value);
  Serial.println(filtered);
  delay(200);

}
// функция фильтрации
byte filter(byte value) {
```

**Рис. 2 – Фрагмент программного кода**

**Fig. 2 – Fragment of program code**

Значения параметров, необходимые для работы с функцией фильтрации записываются в переменные, добавленные в начале программы. Отфильтрованный сигнал записывается в переменную filtered как результат выполнения функции filter

На рис.5 представлен результат фильтрации инфракрасного датчика с использованием фильтра Калмана, как видно из рисунка кривая отфильтрованного сигнала более интерполирована, т.е. не содержит сильных скачков значений полученной выборки. На рисунке синий цвет отражает исходный сигнал, а красный – сигнал после фильтрации.

Фрагмент программного кода для медианного фильтра представлен на рис. 6.

На рис. 7 показан результат фильтрации сигнала инфракрасного датчика с использованием медианного фильтра, исходный сигнал изображен синим цветом, фильтрованный сигнал изображен красным.

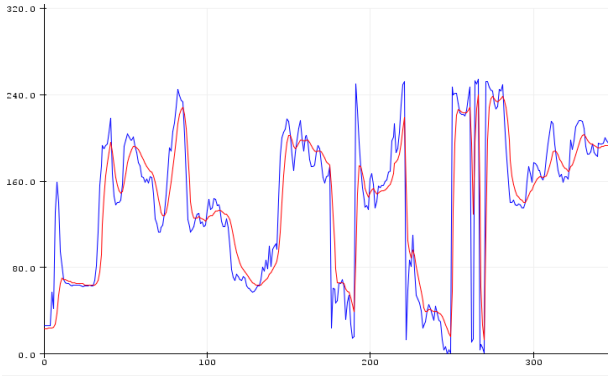



**Рис. 3 – Результат фильтрации сигнала с инфракрасного датчика (фильтр Калмана)**

**Fig. 3 – Result of filtering the signal from the infrared sensor (Kalman filter)**

```
// медианный фильтр из 3ёх значений
int middle_of_3(int a, int b, int c) {
  int middle;
  if ((a <= b) && (a <= c)) {
    middle = (b <= c) ? b : c;
  }
  else {
    if ((b <= a) && (b <= c)) {
      middle = (a <= c) ? a : c;
    }
    else {
      middle = (a <= b) ? a : b;
    }
  }
  return middle;
}
```

**Рис. 4 – Фрагмент программного кода**

**Fig. 4 – Fragment of program code**

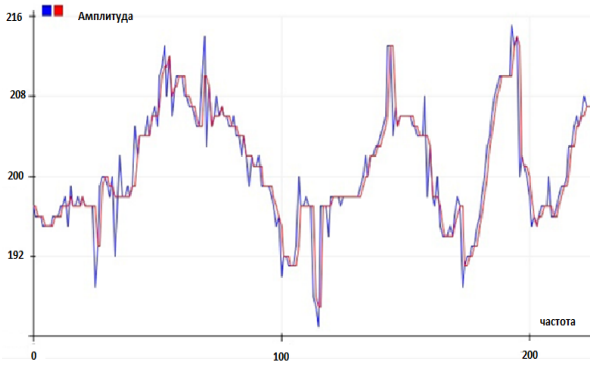



**Рис. 5 – Результат фильтрации сигнала с инфракрасного датчика (медианный фильтр)**

**Fig. 5 – Result of filtering the signal from the infrared sensor (median filter)**

Анализируя данные рисунков 3 и 5 делаем вывод, что для инфракрасного датчика более оптимальным оказался фильтр Калмана, который довольно эффективно гасит реальные шумы сигнала.

Выходной сигнал ультразвукового датчика имеет ряд недостатков: значительные погрешности измерения, связанные с видом препятствия, многократное отражение сигнала от препятствия, шумовые составляющие, импульсные помехи [7, 12].

Исходный сигнал датчика положения также имеет значительные шумы и ярко выраженную пилообразность сигналов. В ходе исследования были выявлены пять критических параметров, влияющих на точность воспроизведения сигнала:

1) случайный дрейф выходного сигнала. Датчик положения создает дополнительный шум, в результате которого в выходном сигнале возникают дополнительные погрешности.

2) Ошибка смещения нулевого положения гироскопа (влияние температуры и вибрации).

3) Нестабильность смещения (влияние длительности работы датчика).

4) Чувствительность к температуре. Производительность датчика положения меняется в зависимости от перепадов температуры, а также от её величины. При нагреве или охлаждении меняются физические свойства веществ, что вносит свои коррективы в точностные характеристики;

5) Чувствительность к ударам и вибрации.

В процессе исследования также была проведена программная фильтрация сигналов ультразвукового датчика и датчика положения. Результаты здесь не приводятся в силу ограниченности объема статьи.

Так как, априорные данные о параметрах исходного сигнала, как правило всегда ограничены, становятся особо значимыми статистические характеристики, которые необходимо принимать во внимание для достижения компромисса между ослаблением смешанного шума и получением гладкой оценки характеристики сигнала. Так как эксперименты проводились на учебном полигоне, было принято решение считать распределение значений сигнала по закону Гаусса

## Заключение

По результатам работы сделан вывод о том, что метод медианной фильтрации обеспечил достаточно хорошую устойчивость оценки полезного сигнала при возникновении единичных всплесков амплитуды в выходном сигнале всех видов датчиков. Сигнал после использования медианного фильтра практически не воспринимает кратковременные возмущения. При этом было замечено, что если возникающие помехи имеют отличный от нормального закон распределения, то эффективность медианного фильтра заметно снижается.

Линейный фильтр Калмана существенно снижает шумы, но крайне чувствителен к выбросам. И если заранее не неизвестна информация о статистических характеристиках случайных процессов, влияющих на результат фильтрации, то применение фильтра Калмана может привести к значительным ошибкам.

## Литература

1. Н.А. Малев, *Экономика и управление: проблемы, решения*, 7(148), 87-95 (2024).
2. В.А. Жмудь, К.А. Кузнецов, Н.О. Кондратьев *Автоматика и программная инженерия*, 3(25), 9-22, (2018).
3. П.Г. Шурхаленко, *Вопросы науки и образования*, 7(8), 28-31, (2017).

4.Ю.А. Каламбет, Ю. П. Козьмин, А. С. Самохин *Аналитика*, 5(36), 88-101, (2017).
5. Ю.А. Каламбет, Научное *приборостроение*, 29(3), 51-62 (2019).
6. Н. Ю. Алексеев, А. А. Кудрявцев, Г. И. Асмолов, О. П. Лобов *International Journal of Advanced Studies*, 8(3), 9-23, (2018).
7. М. Ю. Сачков, А. Ю. Юсупова *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики,* 2, 326-332, (2019).
8. С. А. Ильиных, А. В. Сысалетин, В. А. Ермаков *Вестник НЯЦ РК*, 1, 22-27, (2022).
9. Д. С. Федоров, А. Ю. Ивойлов, В. А. Жмудь, В. Г. Трубин *Автоматика и программная инженерия,* 1(11), 75-80. (2015).
10. Г. П. Снеговский *Труды Ростовского государственного университета путей сообщения,* 4, 98-102, (2014).
11. Ф. И. Кузнецов *Известия ЮФУ. Технические науки,* 11(148), 73-79, (2013).
12. Н. А. Ус, А. А. Авершин *Труды МАИ,* 103, 15-20, (2018).
13. М.П. Базилевский *Вестник Технологического университета*, **27**, 4, 97-102 (2024).
14. Ю.А.Каламбет, С. М. Мальцев, Ю.Козьмин, Аналитика. 1, 50–55 (2011).
15. П. С. Джумаев, И. А. Иванов, А. В. Иванова *Датчики и системы*, 2(274), 44-49 (2024).
16. А. И. Сабиров, Р. Н. Минниханов, А. С. Катасев, Р. И. Мустафин *Вестник Технологического университета,* 27,1, (2024)

## References

1. N.A. Malev, *Economics and Management: Problems, Solutions*, 7(148), 87-95 (2024).
2. V. A. Zhmud, K. A. Kuznetsov, N. O. Kondratiev *Automation and Software Engineering*, 3(25), 9-22, (2018)
3. P.G. Shurkhalenko, *Issues of Science and Education*, 7(8), 28-31, (2017).
4. Yu. A. Kalambet, Yu. P. Kozmin, A. S. Samokhin *Analytics*, 5(36), 88-101, (2017).
5. Yu.A. Kalambet, Scientific instrumentation, 29(3), 51-62 (2019).
6. N. Yu. Alekseev, A. A. Kudryavcev, G. I. Asmolov, O. P. Lobov *International Journal of Advanced Studies*, 8(3), 9-23, (2018).
7. M. Yu. Sachkov, A. Yu. Yusupova, *Scientific and Technical Bulletin of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2, 326-332, (2019).
8. S. A. Ilinykh, A. V. Sysaletin, V. A. *Ermakov Bulletin of the NNC RK,* 1, 22-27, (2022).
9. D. S. Fedorov, A. Yu. Ivoylov, V. A. Zhmud, V. G. Trubin *Automation and Software Engineering*, 1(11), 75-80. (2015).
10. G. P. Snegovsky *Works of the Rostov State University of Railway Engineering,* 4, 98-102, (2014)
11. F. I. Kuznetsov *News of SFedU. Technical sciences,* 11(148), 73-79, (2013).
12. N. A. Us, A. A. Avershin, Proceedings *of MAI,* 103, 15-20, (2018).
13. M.P. Bazilevsky *Herald of Technological University*, 27, 4, 97-102 (2024).
14. Yu.A. Kalambet, S.M. Maltsev, Yu.Kozmin, Analytics. 1, 50–55 (2011).
15. P. S. Dzhumaev, I. A. Ivanov, A. V. Ivanova *Sensors and Systems*, 2(274), 44-49 (2024).
16. A. I. Sabirov, R. N. Minnikhanov, A. S. Katasev, R. I. Mustafin *Herald of Technological University*, 27.1, (2024)

**© А. В. Каляшина** – кандидат технических наук, доцент кафедры Лазерных и аддитивных технологий, Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева; доцент кафедры Цифровые системы и модели, Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия, anna_vik@mail.ru.

**© A. V. Kalyashina** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the Department of Laser Technologies, Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev, Associate Professor of the Department of Digital Systems and Models, Kazan State Energy University, Kazan, Russia, anna_vik@mail.ru.

УДК 004.93 DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_153

**Р. М. Хусаинов**

# ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС РАСПОЗНАВАНИЯ ОБЪЕКТОВ ДОРОЖНОЙ ИНФРАСТРУКТУРЫ

*Ключевые слова: распознавание объектов, программный комплекс, модуль, нейросетевая модель, результат распознавания.*

*В статье представлена задача распознавания объектов дорожной инфраструктуры на основе использования разработанного программного комплекса. Обоснована необходимость применения нейросетевых моделей YOLOv8 для решения данной задачи. При реализации программного комплекса выбраны инструментальные средства, такие как язык программирования Python, среда разработки IDLE Shell 3.9.7. Разработка программного комплекса выполнялось на ноутбуке с процессором Intel Pentium CPU 3825U, частота которого составляет 1.9 ГГц, объём оперативной памяти 8 Гб, под управлением 64-разрядной версии операционной системы Windows 10 Pro. Главными элементами комплекса программ являются модуль обнаружения, модуль классификации и экспериментально-исследовательский модуль. Модуль обнаружения включает блок алгоритма распознавания дорожных объектов на основе нейронной сети YOLOv8. Модуль классификации включает блок распределения объекта по классам (дорожный знак, дорожная разметка, светофор), а также блок оценки точности модели распознавания объектов. Экспериментально-исследовательский модуль включает распознавание объектов на тестовом изображении или видеофайле, получение результата оценки вероятности. Главное окно программного комплекса включает 3 вкладки: «Обучение модели» (содержит инструменты для обучения нейросетевых моделей YOLOv8); «Обнаружение объектов» (содержит инструменты загрузки изображений или видеофайлов, моделей для распознавания объектов дорожной инфраструктуры); «О программе» (содержит информацию о функциональности программного комплекса). Приведены примеры функционирования программного комплекса на тестовом изображении и видеофайле. В перспективе построенные нейросетевые модели распознавания на основе нейронной сети YOLOv8 целесообразно использовать в мобильном приложении для автоматического определения объектов (дорожная разметка, дорожный знак, светофор) в режиме реального времени.*

**R. M. Khusainov**

# ROAD INFRASTRUCTURE OBJECT RECOGNITION SOFTWARE PACKAGE

*Keywords: object recognition, software package, module, neural network model, recognition result.*

*The article presents the problem of recognizing road infrastructure objects based on the developed software package. The necessity of using YOLOv8 neural network models to solve this problem is substantiated. When implementing the software package, the following tools were selected: the Python programming language, the IDLE Shell 3.9.7 development environment. The software package was developed on a laptop with an Intel Pentium CPU 3825U processor, the frequency of which is 1.9 GHz, the amount of RAM is 8 GB, running a 64-bit version of the Windows 10 Pro operating system. The main elements of the software package are the detection module, the classification module and the experimental research module. The detection module includes a block of the road object recognition algorithm based on the YOLOv8 neural network. The classification module includes a block of object distribution by classes (road sign, road marking, traffic light), as well as a block of object recognition model accuracy assessment. The experimental research module includes object recognition on a test image or video file, obtaining the probability assessment result. The main window of the software package includes 3 tabs: «Model training» (contains tools for training YOLOv8 neural network models); «Object detection» (contains tools for loading images or video files, models for recognizing road infrastructure objects); «About the program» (contains information about the functionality of the software package). Examples of the software package functioning on a test image and a video file are given. In the future, the constructed neural network recognition models based on the YOLOv8 neural network can be used in a mobile application for automatic detection of objects (road markings, road sign, traffic light) in real time.*

## Введение

В настоящее время стремительное увеличение количества наземных транспортных средств (легковые и грузовые автомобили), а также общественных транспортов (автобусы, троллейбусы, трамваи) приводит к значительному увеличению количества современных автомагистралей и расширению городской дорожной сети [1-3]. Увеличение интенсивности нерегулируемых транспортных потоков создает более высокую вероятность возникновения дорожно-транспортных происшествий [4-6].

Аварийные происшествия возникают вследствие несоблюдения водителями требований установленных дорожных объектов, таких как дорожные знаки, дорожная разметка и светофоры [7-9]. Эффективное автоматическое распознавание этих элементов играет ключевую роль в обеспечении безопасности на дорогах как для водителей, так и для пешеходов [10-12]. Для решения данной задачи целесообразно использовать современные технологии искусственного интеллекта [13-15], например, сверточные нейронные сети YOLOv8 [16-18].

С использованием обученных моделей нейросетей YOLOv8 разработан программный комплекс для распознавания объектов дорожной инфраструктуры, который сочетает в себе математические, алгоритмические и программные обеспечения. Для успешного функционирования данного комплекса необходимо присутствие эксперта, который сможет принимать обоснованные решения относительно идентификации объектов дорожной инфраструктуры по классам (дорожный

знак, дорожная разметка, светофор) [19-21].

Разработка программного комплекса выполнялась на ноутбуке модели HP с процессором Intel Pentium CPU 3825U с параметрами: частота 1.9 ГГц, оперативная память 8 Гб, 64-разрядная операционная система Windows 10 Pro.

В процессе разработки программного комплекса выбран язык программирования Python, который предоставляет широкие возможности для создания приложений, подходящих для множества разнообразных задач [22-24]. Этот язык часто применяется в сферах, связанных с искусственным интеллектом, включая задачи по распознаванию объектов [25-27].

Для реализации программного кода выбраны следующие библиотеки, которые помогут оптимизировать процесс:

- PySimpleGUI (позволяет создавать пользовательский интерфейсы в удобном виде);
- Python Imaging Library (предназначена для работы с изображениями).

При внедрении программного комплекса использовалась среда разработки IDLE Shell 3.9.7 [28-30]. Данная среда разработки включает в себя две ключевые компоненты: редактор кода и интерпретатор команд [31-33].

В ее состав также встроен отладчик, который значительно облегчает процесс обнаружения и устранения ошибок в программе. Среда функционирует в двух режимах: первый - интерактивный, в котором код можно исполнять по шагам, и второй - режим редактора, позволяющий создавать, изменять и сохранять программные файлы.

## Структура и компоненты программного комплекса

Комплекс программ для распознавания объектов дорожной инфраструктуры, схема которого представлена на рисунке 1, обладает модульной архитектурой и состоит из трех основных модулей.




**Рис. 1 – Структура программного комплекса**

**Fig. 1 – Structure of the programme complex**

Главными компонентами данного программного комплекса являются модули обнаружения, классификации и экспериментального исследования. Первый модуль содержит алгоритм распознавания дорожных объектов, использующий нейронную сеть YOLOv8, и механизм выделения объектов с помощью ограничивающей рамки. Второй модуль включает распределение объектов по классам, таким как дорожные знаки, разметка и светофоры, а также оценку точности работы модели распознавания. Третий модуль включает распознавания объектов с учетом факторов, влияющих на распознавание, а также блок визуализации полученных результатов.

Важно подчеркнуть, что информация, поступающая на вход программного комплекса, а также результаты, получаемые в процессе его работы, зависят от того, с каким конкретным модулем взаимодействует эксперт [34-36]. Например, при использовании модуля, отвечающего за классификацию объектов, исходными данными являются изображения [37-39]. В результате работы этого модуля выдаются результаты распознавания, сопровождающиеся оценкой точности классификации объектов по различным категориям.

Главное окно, представленное на рисунке 2, включает 3 вкладки:

- «Обучение модели» (содержит инструменты для обучения нейросетевых моделей YOLOv8);
- «Обнаружение объектов» (содержит инструменты загрузки изображений или видеофайлов, моделей для распознавания объектов дорожной инфраструктуры);
- «О программе» (содержит информацию о функциональности программного комплекса).

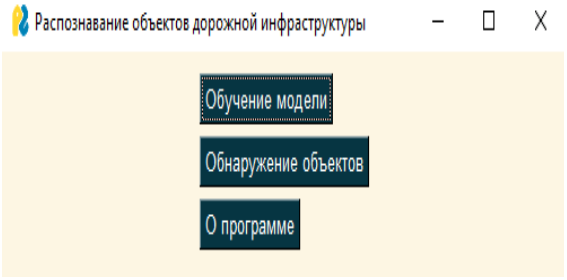



**Рис. 2 – Главное окно программного комплекса**

**Fig. 2 – Main window of the software complex**

В окне «Обучение модели», расположены следующие разделы:

- «Выбор YAML-файла» (загрузка файла в формате «yaml»);
- «Выбор модификации» (производится выбор из 5 видов моделей YOLOv8: n, s, m, l, x);
- «Эпоха» (задается количество циклов обучения нейросетевой модели);
- «Обучить» (обеспечивает процесс обучения нейросетевой модели);
- «Строка обучения» (показывает проценты обучения модели);
- «Выход» (возвращает на главное окно программного комплекса).

В окне «Обнаружение объектов», представленное на рисунке 3, расположены следующие разделы:

- «Выбрать изображение/видео» (загрузка изображения в формате «jpg» или «png», загрузка видеофайла в формате «mp4»);
- «Выбрать модель» (производится выбор из 5

видов обученных моделей YOLOv8 в формате «pt»: n, s, m, l, x);

- «Confidence (Порог уверенности)» (задается значение от 0 до 1 для уверенности модели в том, что объект определенного класса присутствует в данной области изображения или видеокадра);
- «IoU (Коэффициент Жаккара)» (задается значение от 0 до 1 для перекрытия между предсказанным прямоугольником и истинной рамкой);
- «Распознать» (обеспечивает процесс распознавания объектов на изображении или видеофайле);
- «Выход» (возвращает на главное окно программного комплекса).

При высоком пороге уверенности (conf > 0.5) может увеличиваться количество ложноотрицательных результатов (FN), а при низком (conf < 0.5) может привести к большому количеству обнаруженных объектов, но с увеличением числа ложноположительных результатов (FP) [40].

При высоком коэффициенте Жаккара (IoU > 0.5) повышается качество обнаружения объектов, при низком коэффициенте (IoU < 0.5) - снижается.

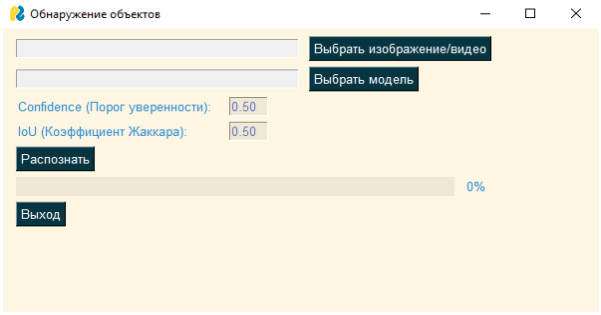



**Рис. 3 – Окно «Обнаружение объектов»**
**Fig. 3 – Object Detection window**

Окно «О программе» содержит информацию о функциональности программного комплекса.

## Пример работы программного комплекса

Работоспособность программного комплекса рассмотрим на образце тестового изображения. При нажатии кнопки «Выбрать изображение / видео» загружается окно с выбором тестовых изображений.

После выбора тестового изображения необходимо выбрать обученную нейросетевую модификацию YOLOv8 (YOLOv8n, YOLOv8l, YOLOv8m, YOLOv8s, YOLOv8x). При нажатии кнопки «Выбрать модель» загружается окно с выбором нейросетевых моделей.

После нажатия кнопки «Распознать» проводится процесс распознавания объектов на изображении.

По окончании процесса обнаружения объектов на тестовом изображении результат распознавания, представленный на рисунке 4, автоматически переносится в отдельную выделенную папку.

Как видно из рис. 4, результат распознавания дорожной разметки σ ($t_o$) составляет 0.68.

Функционирование программного комплекса рассмотрим на примере тестового видеофайла. При нажатии кнопки «Выбрать изображение / видео» загружается окно с выбором тестовых видеофайлов.




**Рис. 4 – Результат представления тестового изображения**
**Fig. 4 – Result of test image representation**

После нажатия кнопки «Распознать» проводится процесс распознавания объектов на видеофайле. Видеофайл разделается на кадры (frame), и в ней распознаются дорожные объекты.

После завершения процесса обнаружения объектов на тестовом видеофайле результат распознавания, представленный на рисунке 5, также автоматически переносится в отдельную выделенную папку.

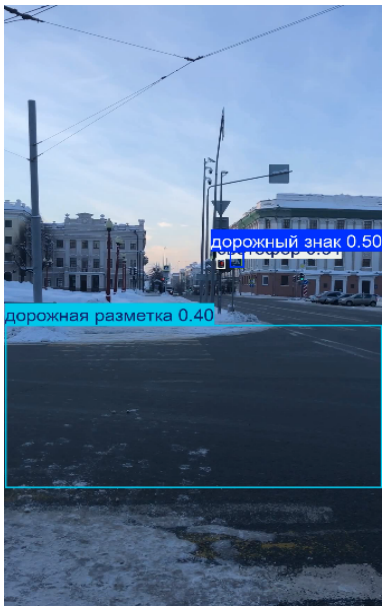



**Рис. 5 – Результат распознавания тестового видеофайла**
**Fig. 5 – Test video file recognition result**

Как видно из рисунка, получены результаты распознавания объектов дорожной инфраструктуры по классам (дорожный знак, дорожная разметка, светофор) в следующем порядке: дорожный знак σ ($t_0$) = 0.50, дорожная разметка σ ($t_1$) = 0.40, светофор σ ($t_2$) = 0.51.

## Заключение

Разработанный программный комплекс для распознавания объектов дорожной инфраструктуры по классам (дорожный знак, дорожная разметка, светофор) на изображениях является важным

инструментом для поддержки принятия решений экспертом (водителем), а также мобильным приложением «Ассистент водителя» для классификации реальных анализируемых образов. Для эффективного применения программного комплекса в разработке нейросетевых моделей необходимо участие эксперта в экстренных случаях, который сможет принимать ключевые решения в процессе распознавания.

Улучшение и расширение функционала данного программного обеспечения являются значимыми для дальнейшего развития интеллектуальных транспортных систем. Это позволит также усовершенствовать в дальнейшем инновационные платформы, которые будут способствовать снижению дорожно-транспортных происшествий.

## Литература


1. А.А. Неретин, И.И. Поздняк, *Транспортное строительство*, 3, 8-11 (2021).
2. Т.В. Дормидонтова, А.П. Осипов, Б.В. Егунов, *Тенденции развития науки и образования*, 74-3, 50-53 (2021).
3. И.М. Кублин, Н.С. Яшин, *Молодежь. Образование. Наука*, 1 (19), 373-376 (2024).
4. Р.М. Хусаинов, Н.Г. Талипов, А.С. Катасёв, Д.В. Шалаева, *Программная инженерия*, **14**, 10, 513-519 (2023).
5. А.С. Катасёв, Р.М. Хусаинов, Н.Г. Талипов, Д.В. Шалаева, *Программные продукты и системы*, 1, 69-76 (2024).
6. И.О. Черняев, С.А. Евтюков, *Мир транспорта*, **19**, 4 (95), 34-39 (2021).
7. Р.М. Хусаинов, Н.Г. Талипов, А.С. Катасёв, *Вестник Технологического университета*, **25**, 12, 154-157 (2022).
8. М.В. Драпалюк, В.А. Зеликов, Г.А. Денисов, Н.И. Злобина, Н.В. Зеликова, *Лесотехнический журнал*, **11**, 2 (42), 108-120 (2021).
9. В.В. Бараковский, *Современная наука*, 3, 25-30 (2021).
10. А.И. Сабиров, А.С. Катасёв, М.В. Дагаева, *Компьютерные исследования и моделирование*, **13**, 2, 429-435 (2021).
11. В.Д. Кондратьев, В.В. Лисин, *Безопасность дорожного движения*, 3, 5-12 (2022).
12. О.А. Пырнова, Р.С. Зарипова, *International Journal of Advanced Studies*, **12**, 3-2, 46-51 (2022).
13. Д.В. Катасёва, Вестник Технологического университета, **24**, 12, 105-108 (2021).
14. А.М. Ахметвалеев, А.С. Катасёв, А.П. Кирпичников, *Вестник Технологического университета*, **20**, 9, 71-75 (2017).
15. Н.А. Моисеева, *Тенденции развития науки и образования*, 892, 98-101 (2022).
16. D. Reis*, Computer Vision and Pattern Recognition*, 1-10 (2023).
17. J.R. Treven, *Mach. Learn. Knowl. Extr.,* **5 (4)**, 1680-1716 (2023).
18. M. Hussain, *Machines,* **11 (7)**, 677 (2023).
19. В.Д. Кондратьев, *Безопасность дорожного движения*, 2, 6-10 (2023).
20. А.Н. Новиков, С.В. Еремин, А.В. Кулев, Д.О. Ломакин, *Мир транспорта и технологических машин*, 1 (72), 47-54 (2021).
21. А.В. Баните, Д.С, Деряга, О.В. Леоненко, *Автоматика на транспорте*, **7**, 4, 565-583 (2021).
22. *Python.* URL: https://www.python.org/ (дата обращения: 14.10.2024).
23. Р.Г. Гонатаев, Д.А. Омельченко, Е.В. Фешина, *Тенденции развития науки и образования*, 70-1, 12-15 (2021).
24. Е.А. Салтанаева, Р.И. Эшелиоглу, Э.А. Набиуллина, *Научно-технический вестник Поволжья*, 10, 163-165 (2023).
25. А.В. Горохов, В.А. Мартынов, В.А. Гаврин, *Скиф. Вопросы студенческой науки*, 4 (68), 159-162 (2022).
26. Е.А. Салтанаева, С.М. Куценко, *Научно-технический вестник Поволжья*, 12, 376-378 (2023).
27. В.М. Еськов, М.А. Филатов, Г.В. Газя, Н.Ф. Стратан, *Успехи кибернетики*, **2**, 3, 44-52 (2021).
28. *IDLE.* URL: https://docs.python.org/3/library/idle.html (дата обращения: 14.10.2024).
29. О.В. Игнатьева, Н.А. Москат, С.С. Рубцова, *Инженерный вестник Дона*, 2 (86), 25-33 (2022).
30. Е.И. Шляева, Е.В. Ермакова, В.А. Метелев, А.Л. Куленцан, *Сборник научных трудов вузов России «Проблемы экономики, финансов и управления производством»*, 52, 156-160 (2023).
31. М.У. Эркенова, Д.А. Богатырева, *Тенденции развития науки и образования*, 80-3, 17-19 (2021).
32. А.В. Дроздов, *Информатика. Экономика. Управление*, **1**, 1, 201-216 (2022).
33. С.А. Сугаипов, М.М. Матыгов, *Тенденции развития науки и образования*, 92-11, 30-32 (2022).
34. Л.Р. Эльбиева, К.Х. Ильясова, *Тенденции развития науки и образования*, 80-2, 64-65 (2021).
35. М.В. Бахиркин, В.Н. Лукин, *Моделирование и анализ данных*, **11**, 4, 72-86 (2021).
36. Д.С. Гартман, С.Н. Русак, *Тенденции развития науки и образования*, 105-14, 20-22 (2024).
37. Р.Р. Агафонова, И.М. Габдуллин, А.В. Мигалев, *Инженерный вестник Дона*, 12 (84), 304-311 (2021).
38. А.А. Ковтун, *Информация и образование: границы коммуникаций*, 14 (22), 185-187 (2022).
39. П.М. Макаров, В.Д. Русскин, В.Д. Пашенцев, Т.В. Сафонова, А.В. Мокряк, *Информационные технологии и системы: управление, экономика, транспорт, право*, 4 (48), 4-11 (2023).
40. Н.Б. Паклин, В.И. Орешков, *Бизнес-аналитика: от данных к знаниям,* Питер, 2013. 704 с.


## References


1. A.A. Neretin, I.I. Pozdnyak, *Transport Construction*, 3, 8-11 (2021).
2. T.V. Dormidontova, A.P. Osipov, B.V. Egunov, *Trends in the Development of Science and Education*, 74-3, 50-53 (2021).
3. I.M. Kublin, N.S. Yashin, *Molodezh. Education. Nauka*, 1 (19), 373-376 (2024).
4. R.M. Khusainov, N.G. Talipov, A.S. Katasev, D.V. Shalaeva, *Software Engineering*, **14**, 10, 513-519 (2023).
5. A.S. Katasev, R.M. Khusainov, N.G. Talipov, D.V. Shalaeva, *Software Products and Systems*, 1, 69-76 (2024).
6. I.O. Chernyaev, S.A. Evtyukov, *Mir Transport*, **19**, 4 (95), 34-39 (2021).
. R.M. Khusainov, N.G. Talipov, A.S. Katasyov, *Herald of Technological University*, **25**, 12, 154-157 (2022).
8. M.V. Drapalyuk, V.A. Zelikov, G.A. Denisov, N.I. Zlobina, N.V. Zelikova, *Lesotechnicheskiy Zhurnal*, **11**, 2 (42), 108-120 (2021).
9. V.V. Barakovsky, *Sovremennaya nauka*, 3, 25-30 (2021).
10. A.I. Sabirov, A.S. Katasev, M.V. Dagaeva, *Computer research and modelling*, **13**, 2, 429-435 (2021).
11. V.D. Kondratyev, V.V. Lisin, *Road Traffic Safety*, 3, 5-12 (2022).
12. O.A. Pyrnova, R.S. Zaripova, *International Journal of Advanced Studies*, **12**, 3-2, 46-51 (2022).

13. D.V. Katasyova, *Herald of Technological University*, **24**, 12, 105-108 (2021).
14. A.M. Akhmetvaleev, A.S. Katasev, A.P. Kirpichnikov, *Herald of Technological University*, **20**, 9, 71-75 (2017).
15. N.A. Moiseeva, *Trends in the development of science and education*, 892, 98-101 (2022).
16. D. Reis*, Computer Vision and Pattern Recognition*, 1-10 (2023).
17. J. R. Treven, *Mach. Learn. Knowl. Extr.,* **5 (4)**, 1680-1716 (2023).
18. M. Hussain, *Machines,* **11 (7)**, 677 (2023).
19. V. D. Kondratyev, *Road Safety*, 2, 6-10 (2023).
20. A.N. Novikov, S.V. Eremin, A.V. Kulev, D.O. Lomakin, *World of Transport and Technological Machines*, 1 (72), 47-54 (2021).
21. A.V. Banite, D.S. Deryaga, O.V. Leonenko, *Automatics in transport*, **7**, 4, 565-583 (2021).
22. *Python.* URL: https://www.python.org/ (accessed 14.10.2024).
23. R.G. Gonataev, D.A. Omelchenko, E.V. Feshina, *Tendencies of Development of Science and Education*, 70-1, 12-15 (2021).
24. E.A. Saltanaeva, R.I. Eshelioglu, E.A. Nabiullina, *Scientific and Technical Bulletin of the Volga Region*, 10, 163-165 (2023).
25. A.V. Gorokhov, V.A. Martynov, V.A. Gavrin, *Skif. Voprosy studentovnaia nauki*, 4 (68), 159-162 (2022).
26. E.A. Saltanaeva, S.M. Kutsenko, *Scientific and Technical Bulletin of the Volga Region*, 12, 376-378 (2023).
27. V.M. Yeskov, M.A. Filatov, G.V. Gazya, N.F. Stratan, *Uspekhi cybernetiki*, **2**, 3, 44-52 (2021).
28. *IDLE.* URL: https://docs.python.org/3/library/idle.html (accessed 14.10.2024).
29. O.V. Ignatyeva, N.A. Moskat, S.S. Rubtsova, *Engineering Bulletin of Don*, 2 (86), 25-33 (2022).
30. E.I. Shlyaeva, E.V. Ermakova, V.A. Metelev, A.L. Kulentsan, *Collection of Scientific Works of Higher Education Institutions of Russia 'Problems of Economics, Finance and Production Management'*, 52, 156-160 (2023).
31. M.U. Erkenova, D.A. Bogatyreva, *Tendencies of Development of Science and Education*, 80-3, 17-19 (2021).
32. A.V. Drozdov, *Informatics. Economics. Management*, **1**, 1, 201-216 (2022).
33. S.A. Sugaipov, M.M. Matygov, *Trends in the Development of Science and Education*, 92-11, 30-32 (2022).
34. L.R. Elbiyeva, K.H. Ilyasova, *Tendencies of Development of Science and Education*, 80-2, 64-65 (2021).
35. M.V. Bakhirkin, V.N. Lukin, *Modelling and data analysis*, **11**, 4, 72-86 (2021).
36. D.S. Gartman, S.N. Rusak, *Trends in the Development of Science and Education*, 105-14, 20-22 (2024).
37. R.R. Agafonova, I.M. Gabdullin, A.V. Migalev, *Engineering Bulletin of Don*, 12 (84), 304-311 (2021).
38. A.A. Kovtun, *Information and Education: Borders of Communication*, 14 (22), 185-187 (2022).
39. P.M. Makarov, V.D. Russkin, V.D. Pashentsev, T.V. Safonova, A.V. Mokryak, *Information Technologies and Systems: Management, Economics, Transport, Law*, 4 (48), 4-11 (2023).
40. N.B. Paklin, V.I. Oreshkov, *Business analytics: from data to knowledge,* Peter, 2013. 704 p.

**© Р. М. Хусаинов** – аспирант кафедры Систем информационной безопасности, Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева, Казань, Россия, rumil_husainov98@mail.ru.

**© R. M. Khusainov** – PhD-Student of the Information Security Systems Department, Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev, Kazan, Russia, rumil_husainov98@mail.ru.

*УДК 004.93* *DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_158*

**Б. Курбанов, А. С. Катасёв, Д. В. Катасёва,**
**Б. Р. Зиннуров**

## НЕЙРОСЕТЕВАЯ СИСТЕМА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОНЛИВОСТИ ЧЕЛОВЕКА ПО ВЫРАЖЕНИЮ ЛИЦА

*Ключевые слова: нейронная сеть, нейросетевая сверточная модель, нейросетевая система, определение сонливости человека, компьютерное зрение.*

*Статья посвящена разработке нейросетевой системы для определения сонливости человека по выражению лица. Существуют различные системы определения сонливости, отслеживающие манеру вождения человека, физиологические показатели водителя, распознают выражение лица. Однако эти системы часто недоступны для пользователей вследствие дороговизны, что актуализирует необходимость разработки собственной системы. Анализ предметной области показал, что оценка сонливости человека может быть основана на использовании показателей EAR (Eye Aspect Ratio) и MAR (Mouth Aspect Ratio). Первый показатель определяет степень открытости глаз, а второй – степень открытости рта человека. Эти характеристики можно рассчитать путем использования специальной маски лица на изображении с ключевыми точками для обнаружения рта и глаз человека. Алгоритм распознавания сонливости по лицевым характеристикам включает следующие этапы: захват изображения лица, локализация глаз и рта, расчет EAR и MAR, определение пороговых значений, мониторинг и распознавание сонливости. Несмотря на множество приложений, применение этой технологии для определения сонливости человека требует дополнительных исследований. Особую актуальность в этой области приобретает построение и исследование сверточных нейросетевых моделей и систем. Для построения такой системы необходимо подготовить данные для анализа, построить нейросетевую сверточную модель, реализовать графический интерфейс нейросетевой системы и произвести проверку адекватности ее работы. В настоящем исследовании использовались наборы данных Driver Drowsiness Dataset, Drowsiness Prediction Dataset и UTA Real-Life Drowsiness Dataset, полученные из общедоступного источника Kaggle. Для анализа данных использована нейронная сеть YOLO версии v5. При построении нейросетевой модели на платформе Google Colab использовался язык программирования Python. Процесс обучения модели длился в течение 30 эпох. В результате обучения точность определения класса бодрый составила 97,9%, точность определения класса сонливый – 95,7%. Средняя точность модели составила 96,8%, что является высоким результатом. На основе построенной модели в среде Visual Studio разработана нейросетевая система. Для ее разработки использован язык программирования Python. Для оценки эффективности разработанной системы проведена ее валидация с использованием следующих метрик качества классификации: точности, полноты, F1-меры и меткости. Результаты валидации показали, что система достаточно точно классифицирует большинство случаев состояния сонливости и бодрости человека. Это указывает на ее эффективность и возможность решения практических задач.*

**B. Kurbanov, A. S. Katasev, D. V. Kataseva,**
**B. R. Zinnurov**

## NEURAL NETWORK SYSTEM FOR DETERMINING HUMAN DROPPINESS BY FACIAL EXPRESSION

*Keywords: neural network, neural network convolutional model, neural network system, human drowsiness detection, computer vision.*

*The article is devoted to the development of a neural network system for determining human drowsiness by facial expression. There are various drowsiness detection systems that track a person's driving style, driver's physiological indicators, and recognize facial expressions. However, these systems are often unavailable to users due to their high cost, which makes it necessary to develop our own system. The analysis of the subject area showed that human drowsiness assessment can be based on the use of EAR (Eye Aspect Ratio) and MAR (Mouth Aspect Ratio) indicators. The first indicator determines the degree of eye openness, and the second determines the degree of mouth openness. These characteristics can be calculated by using a special face mask on an image with key points to detect a person's mouth and eyes. The algorithm for recognizing drowsiness by facial characteristics includes the following steps: capturing a face image, localizing the eyes and mouth, calculating EAR and MAR, determining threshold values, monitoring and recognizing drowsiness. Despite many applications, the use of this technology to determine human drowsiness requires additional research. Of particular relevance in this area is the construction and study of convolutional neural network models and systems. To build such a system, it is necessary to prepare data for analysis, build a neural network convolutional model, implement a graphical interface for the neural network system and check the adequacy of its operation. In this study, we used the Driver Drowsiness Dataset, Drowsiness Prediction Dataset and UTA Real-Life Drowsiness Dataset obtained from the publicly available Kaggle source. The YOLO neural network version v5 was used to analyze the data. When building a neural network model on the Google Colab platform, the Python programming language was used. The model training process lasted for 30 epochs. As a result of training, the accuracy of determining the vigorous class was 97.9%, the accuracy of determining the sleepy class was 95.7%. The average accuracy of the model was 96.8%, which is a high result. Based on the constructed model, a neural network system was developed in the Visual Studio environment. The Python programming language was used for its development. To evaluate the effectiveness of the developed system, it was validated using the following classification quality metrics: accuracy, recall, F1-measure and precision. The results of the validation showed that the system classifies most cases of human drowsiness and alertness quite accurately. This indicates its effectiveness and the possibility of solving practical problems.*

## Введение

В настоящее время концентрация внимания важна в любом виде деятельности человека [1]. Сонливость является проблемой в современном обществе, поскольку в некоторых ситуациях может приводить к серьезным, а порой непоправимым последствиям. Для предотвращения опасных ситуаций важно научиться выявлять состояние сонливости у человека и сигнализировать об этом. Одна из сфер деятельности человека, где сонливость может привести к самым трагическим последствиям – транспортная сфера, в которой одной из самых распространенных причин дорожно-транспортных происшествий является сонливость за рулем [2]. Усталость, переутомление, сонливость сильно влияют на бдительность водителя: снижается концентрация внимания, увеличивается время реакции, снижается способность оценивать расстояние и управлять автомобилем. Все эти факторы приводят к увеличению числа аварий и происшествий на дорогах [3]. Уснувший за рулем водитель создает серьезную угрозу для безопасности участников дорожного движения. Борьба с сонливостью может стать эффективным способом снижения количества дорожно-транспортных происшествий [2].

На сегодняшний день существуют различные системы определения сонливости человека [4-6]. Такие системы могут отслеживать манеру вождения человека, физиологические показатели водителя, распознавать выражение лица для выявления сонливого состояния человека. Однако эти системы часто являются недоступными для рядового человека вследствие своей дороговизны. Это актуализирует необходимость разработки собственной системы. Перед началом ее разработки необходимо произвести анализ существующих систем в этой области.

## Анализ предметной области и постановка решаемых задач

Сонливость [7] – это физиологическое состояние человека, характеризующееся повышенной потребностью во сне. Оно может быть вызвано различными факторами, такими как недостаток сна, монотонная деятельность, физическое или эмоциональное утомление. Сонливость оказывает значительное воздействие на человеческий организм и его функционирование. Недостаток сна и частые периоды сонливости могут привести к снижению когнитивных функций, включая внимание, память, реакцию и принятие решений [8]. Сонливость является серьезной проблемой в современном обществе и часто приводит к серьезным, а порой непоправимым последствиям в различных областях [9, 10]. Для предотвращения опасных ситуаций, важно научиться выявлять состояние сонливости у человека.

Выявление сонливости человека с использованием компьютерного зрения представляет собой важную область исследований [11-13], которая может быть применена в различных сферах, включая логистику, транспорт, производственные предприятия. Распознавание сонливости в реальном режиме времени является важной задачей для различных сфер [14-16]. С использованием компьютерного зрения [17] и алгоритмов обработки изображений [18, 19] интеллектуальные системы могут эффективно и точно определять признаки сонливости по лицу человека. Это позволяет предпринимать корректирующие действия в реальном режиме времени.

Основой для выявления сонливости с использованием систем компьютерного зрения является анализ изображений лица человека. Такие системы обычно используют веб-камеры, инфракрасные датчики или другие устройства, способные захватывать изображения [20]. На этапе обработки изображений такие системы анализируют различные характеристики [21]: частота моргания глаз, микродвижения головы, выражение лица, глаз и др. Компьютерное зрение позволяет обнаруживать признаки сонливости, опираясь на указанные характеристики, и выдавать соответствующие предупреждения.

Для создания собственной системы проведен анализ методов определения сонливости человека. Так, например, в исследовании [22] авторы создали систему отслеживания состояния человека в режиме реального времени. Они использовали смартфон для записи лица человека. Основываясь на контуре лица, система вычисляет пропорции глаз, состояние открытости рта. На основе вычисленных характеристик и использованием алгоритмов SVM и HOG, система определяет состояние человека.

В работе [23] описывается система определения сонливости человека, которая была разработана в качестве приложения для смартфона. Приложение, используя камеру телефона, выделяет лицо человека и определяет состояние человека с точностью 93%.

В [24] используется сверточная нейронная сеть ResNet50. В результате применения сети формируется результат классификации усталый/бодрый с точностью классификации 95%.

В статье [25] представлена система Driver Fatigue Detection System, производящая мониторинг состояния человека и, в случаях сонливости, предупреждает через звуковые сигналы. Система также использует камеру мобильного устройства для отслеживания зевания, движения глаз и кивания головы.

В указанных работах критерии оценки сонливости основаны на анализе показателей EAR (Eye Aspect Ratio) и MAR (Mouth Aspect Ratio). Первый показатель определяет степень открытости глаз, а второй – степень открытости рта человека.

На рисунке 1 представлены координаты глаз для вычисления показателя EAR.

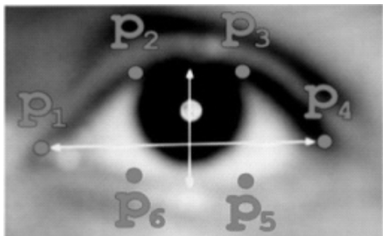



**Рис. 1 – Координаты глаз для вычисления EAR**

**Fig. 1 – Eye coordinates for EAR calculation**

Исследования показали, что сонливость часто сопровождается медленным и нерегулярным морганием или полным закрытием глаз.

Показатель EAR вычисляется на основе отношения длин горизонтальной и вертикальной составляющих глаза. Уменьшение значения показателя может свидетельствовать о состоянии сонливости.

Параметр MAR (Mouth Aspect Ratio) вычисляется на основе отношения длин горизонтальной и вертикальной составляющих рта (см. рис. 2).

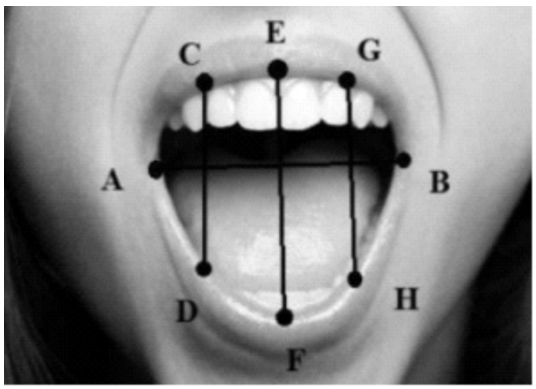



**Рис. 2 – Координаты рта для вычисления MAR**

**Fig. 2 – Mouth coordinates for MAR calculation**

Изначально показатель MAR был создан для определения уровня улыбки на изображениях. Его также можно использовать для анализа сонливости, так как положение рта также может демонстрировать признаки усталости или сонливости.

Характеристики, подобные EAR и MAR, можно рассчитать путем использования специальной маски лица с ключевыми точками для обнаружения рта и глаз человека [26] (см. рис. 3).

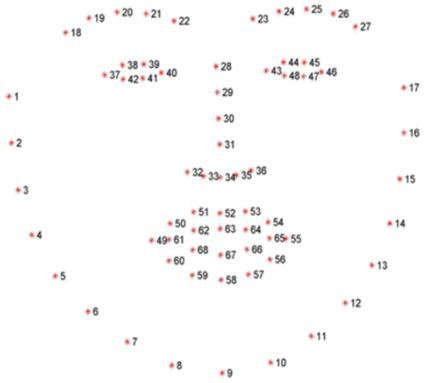


**Рис. 3 – Маска лица человека с ключевыми точками**

**Fig. 3 – Human face mask with key points**

Алгоритм распознавания сонливости по лицевым характеристикам, используемый в системах из указанных исследований, включает следующие этапы:

1) захват изображения лица (используется технология компьютерного зрения или обработки изображений для захвата изображения лица человека);

2) локализация глаз и рта (после получения изображения лица определяется положение глаз и рта на лице; для этого используются методы поиска и локализации объектов на изображении);

3) расчет EAR и MAR (после локализации глаз и рта необходимо рассчитать значения этих характеристик);

4) определение пороговых значений (устанавливаются пороговые значения EAR и MAR, ниже которых человек считается сонным);

5) мониторинг и распознавание сонливости (после определения пороговых значений EAR и MAR происходит их мониторинг во времени; если EAR и MAR опускаются ниже установленных порогов на протяжении определенного временного интервала, то делается вывод о сонливости человека).

Несмотря на множество исследований по анализу выражений лица в различных условиях [27-29], применение этой технологии для определения сонливости человека требует дополнительных исследований и разработок для достижения надежной работы системы в реальных условиях. В частности, целесообразно построение и исследование интеллектуальных моделей и алгоритмов, основанных на нечеткой логике [30-32], нейронных [33-35] и сверточных нейронных сетях [36-38]. Особую актуальность приобретает построение и исследование сверточных нейросетевых моделей [39], доказавших свою эффективность в решении большого количества задач обработки и анализа изображений в различных предметных областях [40-42].

Таким образом, разработка нейросетевой системы, основанной на использовании сверточной нейросетевой модели для определения сонливости человека по выражению лица, имеет большой потенциал и является актуальной задачей. Для построения такой системы необходимо подготовить объемный набор анализируемых данных, содержащих два класса значений (сонливый и бодрый человек), провести предобработку данных для обучения сверточной нейронной сети, построить нейросетевую сверточную модель, реализовать графический интерфейс нейросетевой системы и произвести проверку адекватности ее работы.

## Подготовка данных и построение нейросетевой системы для определения сонливости человека

В настоящем исследовании использовались следующие наборы данных: Driver Drowsiness Dataset [43], Drowsiness Prediction Dataset [44] и UTA Real-Life Drowsiness Dataset [45]. Все данные получены из общедоступного источника Kaggle.

Набор данных Driver Drowsiness Dataset представлен в виде извлеченных и обрезанных изображений лиц людей, взятых из видеозаписей. Изображения представлены в двух классах: сонливый и бодрый человек. Общее количество изображений в наборе превышает 40 000.

Набор данных Drowsiness Prediction Dataset представлен в виде изображений различных людей в разном физиологическом состоянии. Изображения представлены в двух классах: сонливый и бодрый. В каждом классе имеются по 4560 изображений.

Набор UTA Real-Life Drowsiness Dataset содержит данные, представленные в виде видеозаписей бодрых и сонливых людей. Данные опубликованы в

виде 180 видеозаписей 60 человек, средняя продолжительность видеозаписи составляет 10 минут, общая продолжительность видеозаписей – 30 часов.

Выбранные наборы данных являются достаточно объемными и разнообразными, что позволяет создать систему, которая при успешном обучении сможет достаточно точно определять наличие либо отсутствие состояния сонливости человека.

В настоящее время одной из наиболее известных и эффективных технологий в задачах обнаружения объектов на изображениях является YOLO. Особенность всех моделей семейства YOLO заключается в том, что на их вход подается сразу все распознаваемое изображение, которое проходит через нейронную сеть только один раз, в отличии от других, где этот процесс происходит многократно. Благодаря такой особенности, модель YOLO может использоваться для решения задач, где требуется быстрое определения класса в режиме реального времени. В рамках проведенного исследования была использована YOLO версии v5 – архитектура сверточной нейронной сети для обнаружения объектов в режиме реального времени, которая включает в себя несколько ключевых компонентов:

- сверточные слои (применяются для выделения признаков из подаваемых изображений, самостоятельно выделяют значимые черты, тем самым исключая необходимость ручного программирования);
- слои сокращения (используются для сокращения размерности данных и увеличения области восприятия нейронов);
- соединения пропуска (помогают сохранить информацию о пространственном разрешении, что важно для точной локализации объектов);
- слои объединения признаков (объединяют признаки из разных частей сети, что позволяет улучшить обнаружение объектов разного размера);
- голова детектора (использует признаки, извлеченные предыдущими слоями, для предсказания классов объектов и их ограничивающих рамок).

Модель YOLOv5 также использует различные техники и улучшения, такие как автоматическое масштабирование изображений, использование аугментации данных для улучшения обобщающей способности модели и применение различных оптимизаций для ускорения обучения.

Все данные были случайным образом разделены на обучающую (70%) и валидационную (30%) выборки. Каждая выборка включала изображения (images) и папки с текстовыми файлами (labels), содержащими метки объектов на этих изображениях в формате YOLO. Для создания меток использовался инструмент с открытым исходным кодом LabelImg. Данный формат подразумевает, что каждая строка текстового файла представляется в виде $n$, $x$, $y$, $w$, $h$, где $n$ – номер класса объекта, $x$ – относительная координата ограничивающей рамки объекта по оси $X$, $y$ – относительная координата ограничивающей рамки объекта по оси $Y$, $w$ – относительная ширина ограничивающей рамки объекта, $h$ – относительная высота ограничивающей рамки объекта.

После подготовки изображений и меток был создан единый файл dataset.yaml для указания пути до тренировочной и валидационной выборок данных, а также количества классов и их меток.

При построении нейросетевой модели YOLOv5 на платформе Google Colab использовался язык программирования Python. Процесс обучения модели длился в течение 30 эпох, при этом в каждой итерации использовалось по 32 обучающих примера.

В директории модели YOLOv5 после обучения была создана папка run с успешными экспериментами обучения, хранящимися в папках expN, где N – номер последнего проведенного обучения. В папке обученной модели хранятся также изображения с процессом обучения модели и промежуточным результатом классификации.

На рисунке 4 представлены примеры работы обученной нейросетевой модели для определения сонливости человека по выражению лица.




**Рис. 4 – Результат применения модели для классификации (класс бодрый – сверху, класс сонливый – снизу)**

**Fig. 4 – The result of applying the model for classification (the awake class is on top, the drowsy class is on the bottom)**

В результате построения нейросетевой сверточной модели с использованием обучающего набора данных получены следующие результаты: точность определения класса бодрый составила 97,9%, точность определения класса сонливый – 95,7%. Средняя точность модели составила 96,8%, что является высоким результатом для ее дальнейшего практического использования в составе нейросетевой системы определения сонливости человека по выражению лица.

На основе построенной сверточной нейросетевой модели в среде Visual Studio разработана нейросетевая система для распознавания сонливости человека по выражению лица. Для ее разработки использован язык программирования Python, библиотеки интерфейсов Tkinter и Customtkinter, а также фреймворки для моделей машинного обучения PyToruch, Tensorflow gpu и Dlib.

## Экспериментальное исследование и оценка эффективности системы

После разработки нейросетевой системы важным шагом является ее тестирование на данных, которые не использовались для обучения модели. В экспериментальном исследовании приняли участие 4 че-

ловека. Для каждого участника создана отдельная папка для хранения заранее записанных видеозаписей и полученных результатов их классификации.

Для записи видео использовалось встроенное приложение «Камера» из операционной системы Windows 10. Все участники эксперимента по просьбе эксперта находились в различных состояниях бодрствования. Кроме того, проводилось тестирование программы в режиме реального времени при работе с веб-камерой. Участники находились перед веб-камерой с запущенной программой «Hawkeye». Участники также в течении некоторого времени демонстрировали различные состояния (бодрое, усталое). Запись результатов осуществлялась в текстовый файл. На завершающем этапе эксперимента проводилось тестирование программы в режиме работы с видеозаписями, а все результаты записывались в текстовый файл.

Экспертным путем проведен анализ полученных результатов работы системы и оценка качества ее работы с использованием метрик EAR и MAR, где за контрольные значения были взяты значения EAR = 0,3, а значение MAR = 0,12. При пересечении контрольного значения состояние человека классифицировалось как «сонливый». В ходе проверки точности определения состояния человека эксперт оценивал результат работы модели и сравнивал его со значениями метрик EAR и MAR. Результат распознавания каждого кадра фиксировался на графике, представленном на рисунке 5.

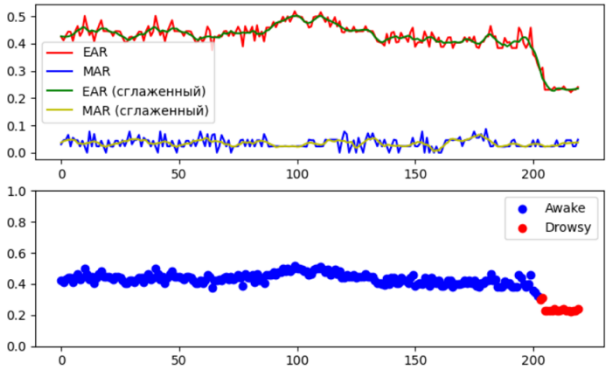



**Рис. 5 – Результаты распознавания состояния сонливости человека**

**Fig. 5 – Results of recognizing the state of human drowsiness**

Для оценки эффективности разработанной системы проведена ее валидация с использованием следующих метрик качества классификации: точности, полноты, F1-меры и меткости. Значения этих метрик представлены в таблице 1.

Как видно из представленных данных, система достаточно точно классифицирует большинство случаев состояния сонливости и бодрости человека. Это означает достаточно высокую ее эффективность для решения задачи определения сонливости человека по выражению лица.

**Таблица 1 – Значения метрик качества классификации для нейросетевой модели**

**Table 1 – Values of classification quality metrics for a neural network model**

| Класс | Точность (Precision) | Полнота (Recall) | F1-мера (F1-score) | Меткость (Accuracy) |
|---|---|---|---|---|
| Сонливый (Drowsy) | 0,89 | 0,83 | 0,86 | 87,5 |
| Бодрый (Awake) | 0,88 | 0,93 | 0,91 | 87,5 |

## Заключение

Разработанная система для определения сонливости человека по выражению лица имеет перспективы в использовании в различных областях человеческой деятельности, таких как логистика (система может быть использована для контроля состояния водителя в режиме реального времени), образование (система может использоваться в качестве меры оценки состояния преподавателей и обучающихся [46]), производство (система может использоваться на предприятиях для оценки сонливости работников, что может помочь в предотвращении несчастных случаев на производстве и в улучшении производительности труда [47]).

## Литература

1. А.А. Адер, *Инновационные научные исследования*, 1-1 (25), 137-148 (2023).
2. А.В. Шулаев, Э.З. Якупов, А.А. Мардиев, *Современные проблемы здравоохранения и медицинской статистики*, 3, 54-75 (2020).
3. Р. Ни, А.М. Арингазина, А.К. Болатов, Р.А. Аскеров, Н.Е. Глушкова, Д.С. Смаилова, *Наука и здравоохранение*, **24**, 6, 251-258 (2022).
4. В.А. Демарева, В.В. Вяхирева, И.А. Исакова, М.В. Жукова, *Вестник психофизиологии*, 4, 73-77 (2023).
5. Н.С. Киселев, Е.Д. Ушаков, *Оригинальные исследования*, **12**, 4, 271-277 (2022).
6. Н.Н. Калинин, Ю.Г. Скурыдин, Е.М. Скурыдина, *Высокопроизводительные вычислительные системы и технологии*, **7**, 1, 106-114 (2023).
7. К.Е. Гольцман, М.В. Бочкарев, В.В. Амелина, И.Д. Губарева, Ю.Д. Свиряев, *Российский журнал персонализированной медицины*, **4**, 3, 246-254 (2024).
8. И.Л. Иванова, Т.А. Ахметшин, И.А. Саетгараев, Е.Т. Хасанова, Н.А. Яковлева, *Наукосфера*, 5-1, 139-145 (2024).
9. К.А. Иванов, Н.В. Камардина, И.К. Данилов, В.Н. Коноплев, *Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Инженерные исследования*, **22**, 2, 217-224 (2021).
10. М.П. Малиновский, *Автомобиль. Дорога. Инфраструктура*, 4 (18), 3-25. (2018).
11. И.Б. Лашков, А.М. Кашевник, *Информационные технологии и вычислительные системы*, 2, 84-96 (2019).
12. J. Kim, K. Sato, N. Hashimoto, A.M. Kashevnik, K. Tomita, S. Miyakoshi, Yu. Takinami, O. Matsumoto, A. Boyali, *SPIIRAS Proceedings*, **18**, 3, 582-613 (2019).
13. Н.Н. Зиятдинов, Л.М. Дмитриева, А.Е. Сережкина, М.Е. Дмитриев, *Вестник Технологического университета*, **18**, 2, 357-361 (2015).
14. С.С. Жумажанова, А.Е. Сулавко, Д.В. Лукин, *Вопросы защиты информации*, 2 (129), 24-30 (2020).

15. Н.С. Киселев, Е.Д. Ушаков, *Оригинальные исследования*, **12**, 4, 271-277 (2022).
16. Т.А. Фам, Н.А. Жукова, Е.Л. Евневич, *Известия Тульского государственного университета. Технические науки*, 10, 640-645 (2021).
17. A.E. Sulavko, P.S. Lozhnikov, A.G. Choban, D.G. Stadnikov, A.A. Nigrey, D.P. Inivatov, *Information and Control Systems*, 6 (109), 37-49 (2020).
18. И.Б. Лашков, *Информационно-управляющие системы*, 4 (89), 7-17 (2017).
19. Б.Х. Нургалиев, Д.В. Катасёва, А.С. Катасёв, *Вестник Технологического университета*, **24**, 1, 104-107 (2021).
20. А.Д. Обухов, К.И. Патутин, Е.О. Суркова, А.Е. Архипов, *Вестник Тамбовского государственного технического университета*, **29**, 3, 363-374 (2023).
21. С.А. Казакова, П.А. Леонтьева, М.И. Фролова, Ю.В. Донецкая, И.Ю. Попов, А.Ю. Кузнецов, *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*, **21**, 4, 571-577 (2021).
22. A. Kumar, R. Patra, *Computer Applications & Industrial Electronics*, 2, 339-344 (2018).
23. E.E. Galarza, *Information Theoretic Security*, 6, 563-572 (2018).
24. А.С. Катасёв, Б. Курбанов, *Вестник Технологического университета*, **26**, 3, 67-71 (2023).
25. M. Abulkhair, *Procedia Computer Science*, **62**, 555-564 (2015).
26. V. Maheswari, A. Rajanikanth, K. Krishna, *Image Processing*, **10**, 54980-54990 (2022).
27. Л.И. Ивановский, О.А. Степанова, В.В. Хрящев, *Вопросы применения цифровой обработки сигналов*, **8**, 4, 170-173 (2018).
28. Е.В. Рюмина, А.А. Карпов, *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*, **20**, 5, 683-691 (2020).
29. О.Н. Корсун, В.Н. Юрко, *Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия Приборостроение*, 1 (134), 120-134 (2021).
30. А.С. Катасёв, *Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева*, 4, 212-217 (2013).
31. А.С. Катасёв, *Научно-технический вестник Поволжья*, 5, 191-194 (2013).
32. С.В. Новикова, Ю.А. Тунакова, Э.Ш. Кремлева, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 17, 262-264 (2013).
33. Н.Р. Кашапов, А.С. Катасёв, Д.В. Катасёва, *Информация и безопасность*, **19**, 4, 555-558 (2016).
34. А.М. Ахметвалеев, А.С. Катасёв, *Автоматизация процессов управления*, 3 (49), 88-95 (2017).
35. Ю.А. Тунакова, С.В. Новикова, Р.А. Шагидуллина, А.Р. Шагидуллин, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 10, 155-157 (2013).
36. О.А. Пырнова, М.Г. Кузнецов, Д.П. Никоноров, *Научно-технический вестник Поволжья*, 12, 369-372 (2023).
37. А.А. Алексеев, А.С. Катасёв, А.Е. Кириллов, А.П. Кирпичников, *Вестник Технологического университета*, **19**, 18, 116-119 (2016).
38. А.М. Ахметвалеев, А.С. Катасёв, М.А. Подольская, *Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии*, 1 (41), 69-85 (2018).
39. И.И. Багаев, *Математическое и программное обеспечение систем в промышленной и социальной сферах*, **8**, 1, 15-22 (2020).
40. В.И. Глова, И.В. Аникин, А.С. Катасёв, *Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева*, 2, 46-49 (2006).
41. А.С. Катасёв, *Автоматизация процессов управления*, 1 (55), 21-29 (2019).
42. O.I. Sheremet, O.Ye. Korobov, O.V. Sadovoi, Yu.V. Sokhina, *Applied Aspects of Information Technology*, **3**, 3, 133-144 (2020).
43. N. Adhithyaa, A. Tamilarasi, D. Sivabalaselvamani, L. Rahunathan, *Information Technology and Control*, **52**, 3, 713-730 (2023).
44. A. Sharma, G. Sethi, *International Journal on Artificial Intelligence Tools*, **32**, 4, 97-108 (2023).
45. S.S. Husain, Ju. Mir, S.M. Anwar, W. Rafique, M.O. Ullah, *Multimedia Tools and Applications*, **81**, 15, 20425-20441 (2022).
46. С.В. Новикова, Н.Л. Валитова, Э.Ш. Кремлева, *Образовательные технологии и общество*, **19**, 3, 451-462 (2016).
47. Д.Г. Петросянц, А.М. Ахметвалеев, А.С. Катасёв, *Компьютерные исследования и моделирование*, **13**, 2, 417-427 (2021).

## References

1. A.A. Ader, *Innovative Scientific Research*, 1-1 (25), 137-148 (2023).
2. A.V. Shulaev, E.Z. Yakupov, A.A. Mardiev, *Modern problems of health care and medical statistics*, 3, 54-75 (2020).
3. R. Ni, A.M. Aringazina, A.K. Bolatov, R.A. Askerov, N.E. Glushkova, D.S. Smailova, *Science and Health*, **24**, 6, 251-258 (2022).
4. V.A. Demareva, V.V. Vyakhireva, I.A. Isakova, M.V. Zhukova, *Bulletin of Psychophysiology*, 4, 73-77 (2023).
5. N.S. Kiselev, E.D. Ushakov, *Original research*, **12**, 4, 271-277 (2022).
6. N.N. Kalinin, Yu.G. Skurydin, E.M. Skurydina, *High-performance computing systems and technologies*, **7**, 1, 106-114 (2023).
7. K.E. Goltsman, M.V. Bochkarev, V.V. Amelin, I.D. Gubareva, Yu.D. Sviryaev, *Russian Journal of Personalized Medicine*, **4**, 3, 246-254 (2024).
8. I.L. Ivanova, T.A. Akhmetshin, I.A. Sayetgarayev, E.T. Khasanova, N.A. Yakovleva, *Scienceosphere*, 5-1, 139-145 (2024).
9. K.A. Ivanov, N.V. Kamardina, I.K. Danilov, V.N. Konoplev, *Bulletin of the Peoples' Friendship University of Russia. Series: Engineering Research*, **22**, 2, 217-224 (2021).
10. M.P. Malinovsky, *Automobile. Road. Infrastructure*, 4 (18), 3-25. (2018).
11. I.B. Lashkov, A.M. Kashevnik, *Information technologies and computing systems*, 2, 84-96 (2019).
12. J. Kim, K. Sato, N. Hashimoto, A.M. Kashevnik, K. Tomita, S. Miyakoshi, Yu. Takinami, O. Matsumoto, A. Boyali, *SPIIRAS Proceedings*, **18**, 3, 582-613 (2019).
13. N.N. Ziyatdinov, L.M. Dmitrieva, A.E. Serezhkina, M.E. Dmitriev, *Herald of Technological University*, **18**, 2, 357-361 (2015).
14. S.S. Zhumazhanova, A.E. Sulavko, D.V. Lukin, *Information Security Issues*, 2 (129), 24-30 (2020).
15. N.S. Kiselev, E.D. Ushakov, *Original research*, **12**, 4, 271-277 (2022).
16. T.A. Fam, N.A. Zhukova, E.L. Evnevich, *Bulletin of Tula State University. Technical Sciences*, 10, 640-645 (2021).
17. A.E. Sulavko, P.S. Lozhnikov, A.G. Choban, D.G. Stadnikov, A.A. Nigrey, D.P. Inivatov, *Information and Control Systems*, 6 (109), 37-49 (2020).
18. I.B. Lashkov, *Information and Management Systems*, 4 (89), 7-17 (2017).
19. B.Kh. Nurgaliev, D.V. Kataseva, A.S. Katasev, *Herald of Technological University*, **24**, 1, 104-107 (2021).
20. A.D. Obukhov, K.I. Patutin, E.O. Surkova, A.E. Arkhipov, *Bulletin of the Tambov State Technical University*, **29**, 3, 363-374 (2023).

21. S.A. Kazakova, P.A. Leontyeva, M.I. Frolova, Yu.V. Donetskaya, I.Yu. Popov, A.Yu. Kuznetsov, *Scientific and Technical Bulletin of Information Technologies, Mechanics and Optics*, **21**, 4, 571-577 (2021).
22. A. Kumar, R. Patra, *Computer Applications & Industrial Electronics*, 2, 339-344 (2018).
23. E.E. Galarza, *Information Theoretic Security*, 6, 563-572 (2018).
24. A.S. Katasev, B. Kurbanov, *Herald of Technological University*, **26**, 3, 67-71 (2023).
25. M. Abulkhair, *Procedia Computer Science*, **62**, 555-564 (2015).
26. V. Maheswari, A. Rajanikanth, K. Krishna, *Image Processing*, **10**, 54980-54990 (2022).
27. L.I. Ivanovsky, O.A. Stepanova, V.V. Khryashchev, *Issues of Application of Digital Signal Processing*, **8**, 4, 170-173 (2018).
28. E.V. Ryumina, A.A. Karpov, *Scientific and Technical Bulletin of Information Technologies, Mechanics and Optics*, **20**, 5, 683-691 (2020).
29. O. N. Korsun, V. N. Yurko, *Bulletin of the Moscow State Technical University named after N. E. Bauman. Series Instrument Engineering*, 1 (134), 120-134 (2021).
30. A.S. Katasev, *Bulletin of the Kazan State Technical University named after A.N. Tupolev*, 4, 212-217 (2013).
31. A.S. Katasev, *Scientific and Technical Bulletin of the Volga Region*, 5, 191-194 (2013).
32. S.V. Novikova, Yu.A. Tunakova, E.Sh. Kremlev, *Herald of Kazan Technological University*, **16**, 17, 262-264 (2013).
33. N.R. Kashapov, A.S. Katasev, D.V. Kataseva, *Information and Security*, **19**, 4, 555-558 (2016).
34. A.M. Akhmetvaleev, A.S. Katasev, *Automation of control processes*, 3 (49), 88-95 (2017).
35. Yu.A. Tunakova, S.V. Novikova, R.A. Shagidullina, A.R. Shagidullin, *Herald of Kazan Technological University*, **16**, 10, 155-157 (2013).
36. O.A. Pyrnova, M.G. Kuznetsov, D.P. Nikonorov, *Scientific and Technical Bulletin of the Volga Region*, 12, 369-372 (2023).
37. A.A. Alekseev, A.S. Katasev, A.E. Kirillov, A.P. Kirpichnikov, *Herald of Technological University*, **19**, 18, 116-119 (2016).
38. A.M. Akhmetvaleev, A.S. Katasev, M.A. Podolskaya, *Caspian Journal: management and high technologies*, 1 (41), 69-85 (2018).
39. I.I. Bagaev, *Mathematical and software support for systems in the industrial and social spheres*, **8**, 1, 15-22 (2020).
40. V.I. Glova, I.V. Anikin, A.S. Katasev, *Bulletin of the Kazan State Technical University named after A.N. Tupolev*, 2, 46-49 (2006).
41. A.S. Katasev, *Automation of control processes*, 1 (55), 21-29 (2019).
42. O.I. Sheremet, O.Ye. Korobov, O.V. Sadovoi, Yu.V. Sokhina, *Applied Aspects of Information Technology*, **3**, 3, 133-144 (2020).
43. N. Adhithyaa, A. Tamilarasi, D. Sivabalaselvamani, L. Rahunathan, *Information Technology and Control*, **52**, 3, 713-730 (2023).
44. A. Sharma, G. Sethi, *International Journal on Artificial Intelligence Tools*, **32**, 4, 97-108 (2023).
45. S.S. Husain, Ju. Mir, S.M. Anwar, W. Rafique, M.O. Ullah, *Multimedia Tools and Applications*, **81**, 15, 20425-20441 (2022).
46. S.V. Novikova, N.L. Valitova, E.Sh. Kremlin, *Educational technologies and society*, **19**, 3, 451-462 (2016).
47. D.G. Petrosyants, A.M. Akhmetvaleev, A.S. Katasev, *Computer Research and Modeling*, **13**, 2, 417-427 (2021).

---

© **Б. Курбанов** – аспирант кафедры Систем Информационной Безопасности (СИБ), Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева (КНИТУ им. А.Н. Туполева), Казань, Россия, babahan-98@mail.ru; **А. С. Катасёв** – д-р техн. наук, профессор кафедры СИБ, КНИТУ им. А.Н. Туполева, профессор кафедры Цифровых Систем и Моделей, Казанский государственный энергетический университет, ASKatasev@kai.ru; **Д. В. Катасёва** – канд. техн. наук, доцент кафедры СИБ, КНИТУ им. А.Н. Туполева, dvkataseva@kai.ru; **Б. Р. Зиннуров** – магистрант кафедры СИБ, КНИТУ им. А.Н. Туполева, bulatzinnurov99@gmail.com.

© **B. Kurbanov** – PhD-Student of the Information Security Systems (ISS) department, Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev (KNRTU named after A.N. Tupolev), Kazan, Russia, babahan-98@mail.ru; **A. S. Katasev** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor of the ISS department, KNRTU named after A.N. Tupolev, Professor of the Digital Systems and Models Department, Kazan State Energy University, ASKatasev@kai.ru; **D. V. Kataseva** – PhD. (Technical sci.), Associate Professor of the ISS department, KNRTU named after A.N. Tupolev, dvkataseva@kai.ru; **B. R. Zinnurov** – Master-Student of the ISS department, KNRTU named after A.N. Tupolev, bulatzinnurov99@gmail.com.

УДК 004.9 DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_165

**Н. К. Нуриев, Н. К. Шайдуллина, Е. А. Печеный**

# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМ МАССОВОГО ОБСЛУЖИВАНИЯ ЗАЯВОК С ОГРАНИЧЕННЫМ ВРЕМЕНЕМ ЖИЗНИ

*Ключевые слова: система массового обслуживания, групповой входной поток, ограниченное время жизни заявки, математическая модель.*

*В статье представлены результаты математического моделирования систем массового обслуживания пуассоновского входного потока заявок с ограниченным временем жизни. Для систем без опции накопления очереди и одним каналом обслуживания получены формулы нахождения интенсивности выхода заявок из системы и стационарных состояний системы, которые позволяют определить долю двукомпонентных потерь – от отказа в обслуживании по приходу заявки вследствие занятости канала и не завершенного обслуживания вследствие окончания срока жизни заявки. Сделано обобщение для системы массового обслуживания простейшего потока заявок с ограниченным временем жизни на случай нескольких эквивалентных каналов обработки. Произведено сравнение результатов математического моделирования с результатами имитационных экспериментов в рамках модели, созданной авторами для широкого спектра систем обслуживания заявок с ограниченным временем жизни. Выполнена оценка достоверности результатов имитационного моделирования в настоящей постановке. Для систем с очередью подробно исследована модель, упомянутая в работах советских математиков Гнеденко и Коваленко. Показано, как и для чего вводятся дополнительные нестандартные функции распределения вероятностей некоторых случайных величин. Отражена невозможность отыскания вида этих функций в общем случае. Найден вид одной из них для частного случая, когда время пребывания в очереди для всех заявок не может превышать некоторую постоянную величину. С целью приблизиться к виду означенных функций по результатам работы имитационной модели построены гистограммы распределения. Сделан вывод о том, что для практического применения следует использовать аппарат имитационного моделирования.*

**N. K. Nuriev, N. K. Shaidullina, E. A. Pechenyy**

# MATHEMATICAL MODELING OF MASS SERVICE SYSTEMS FOR APPLICATIONS WITH LIMITED LIFETIME

*Keywords: mass service system, group input stream, limited life of request, mathematical model.*

*The paper presents the results of mathematical modeling of Poisson input flow mass service systems with a limited lifetime. For systems without a queue accumulation option and one service channel, formulas are obtained for finding the intensity of exiting requests from the system and stationary states of the system, which make it possible to determine the proportion of two-component losses - from denial of service upon receipt of a request due to channel occupancy and incomplete service due to expiration of the life of the request. A generalization is made for a system of mass service of the simplest flow of applications with a limited life time in case of several equivalent processing channels. The results of mathematical modeling were compared with the results of simulation experiments within the framework of the model created by the authors for a wide range of application service systems with a limited lifetime. The reliability of the simulation results in this study was evaluated. For queued systems, the model mentioned in the works of Soviet mathematicians Gnedenko and Kovalenko was investigated in detail. It is shown how and for what additional non-standard functions of the probability distribution of some random variables are introduced. The impossibility of finding the type of these functions in the general case is reflected. The form of one of them is found for a special case, when the time spent in the queue for all requests cannot exceed a certain constant value. In order to approach the form of the above functions, distribution histograms are constructed based on the results of the simulation model. It is concluded that for practical application, the apparatus of simulation modeling should be used.*

## Введение

Теория систем массового обслуживания (СМО) родилась чуть более 100 лет назад. Основоположником её принято считать датского математика и инженера А.К. Эрланга, который впервые применил математическую статистику для описания телефонного трафика [1]. В настоящее время теория массового обслуживания занимается исследованием стохастических процессов в дискретных системах [2]. Основными элементами любой СМО являются заявки, поступающие в случайные моменты времени, накопитель (очередь), в котором заявки ожидают обслуживания, каналы – обслуживающие устройства. В виду этого и классифицировать модели СМО принято по количеству классов заявок, поступающих в СМО, по числу мест в очереди, по количеству каналов [2]. Класс СМО обуславливает, в частности, оценки эффективности функционирования системы. Например, важнейшей характеристикой качества обслуживания системы с очередью является среднее время ожидания начала обслуживания, а системы с потерями – вероятность отказа в обслуживании или доля необслуженных заявок [3].

В данной работе рассмотрена система массового обслуживания простейшего входного потока заявок с ограниченным временем жизни. Подобные системы как никогда актуальны в настоящее время, поскольку самым востребованным и важным ресурсом сейчас является информация, актуальность которой конечна, а эффективность принимаемых

решений напрямую зависит того, насколько быстро и качественно информация будет обработана [4]. Сфера применения таких моделей СМО не ограничивается только обработкой информации, они востребованы во многих производственных, научных и экономических задачах [3]. Например, ограниченное время жизни заявки может быть обусловлено сроком годности товара в области продаж, зоной действия канала обслуживания в технологических процессах, временем актуальности медицинских манипуляций [3, 5, 6, 7]. Изучением таких систем в той или иной мере занимались многие исследователи в разных постановках. В работе [8] изложен метод расчета моментов случайного времени пребывания заявок, полностью обработанных сетью массового обслуживания, при ограничении на полное время пребывания в ней. В работе [9] с помощью статистического моделирования показывается эффективность динамической сортировки потока заявок по сравнению с простейшими дисциплинами. В работе [10] получены основные характеристики одноканальной системы массового обслуживания простейшего потока заявок с ограниченным временем пребывания заявки в очереди неограниченной длины. В работе [11] предпринята попытка обобщить результаты работы [10] для многоканальной системы. Целью данной работы является математическое моделирование систем массового обслуживания простейшего потока заявок с ограниченным временем жизни с накопителем неограниченной емкости и без него.

## Математическое моделирование

Рассмотрим простейшую СМО, в составе которой имеется единственный канал обслуживания, а опция накопления очереди отсутствует. Поток поступающих требований предполагается пуассоновским со средней интенсивностью λ. Поток обслуживания также будем считать простейшим с интенсивностью μ. Поведение таких систем досконально изучено. Известно, что переходные вероятности этих систем стремятся к стационарному состоянию по экспоненциальному закону. Финальные вероятности $P_0^*$ и $P_1^*$, которые имеют смысл доли обслуженных и доли потерянных заявок соответственно, достигаются и равны

$$P_0^* = \frac{\mu}{\lambda+\mu}, \quad P_1^* = \frac{\lambda}{\lambda+\mu} \qquad (1)$$

Дополним эту классическую постановку задачи, добавив ограничение на время жизни заявок, равное фиксированной величине τ. Иначе говоря, если заявка, принятая в работу, не будет обслужена за время $t \le \tau$, то в момент времени τ она покидает систему и считается потерянной наряду с заявками, получившими отказ в момент поступления. В этом случае ситуация радикально меняется. Во-первых потому, что появляется новая компонента потерь в виде не полностью обслуженных заявок. Во-вторых, появляется необходимость введения дополнительной эксплуатационной характеристики – интенсивности выхода заявок из системы μ̃. Для классических СМО с отказами в этом нет необходимости, поскольку при отсутствии ограничении времени жизни заявок интенсивность их выхода из системы μ̃ тождественно равна интенсивности потока обслуживания μ. Если же продолжительность жизни ограничена τ, то все заявки, не обслуженные до его истечения, покидают систему, пробыв в ней одно и то же время, равное сроку жизни τ. Именно поэтому среднее (по всему ансамблю заявок, попавших на обслуживание) время пребывания при ограниченном времени жизни будет меньше, чем в классическом варианте. Следовательно, $\tilde{\mu} > \mu$.

С учетом изложенного, при ограничении времени жизни заявок вероятности стационарных состояний СМО $\widetilde{P_0}$ и $\widetilde{P_1}$ примут вид:

$$\widetilde{P_0} = \frac{\tilde{\mu}}{\lambda+\tilde{\mu}}, \widetilde{P_1} = \frac{\lambda}{\lambda+\tilde{\mu}}. \qquad (2)$$

Рассмотрим порядок отыскания величины μ̃.

Прежде всего заметим, что величина средней интенсивности обслуживания μ не зависит от привходящих обстоятельств, поскольку является характеристикой технических возможностей обслуживающего устройства. Поэтому, как видно из рисунка 1, доля заявок, обслуженных полностью (из тех, что попали в систему) равна

$$\alpha = \int_0^{\tau} \mu e^{-\mu t} dt, \qquad (3)$$

а доля заявок, которые не получили обслуживание в полном объеме в связи с исчерпанием срока жизни, равна

$$1-\alpha = 1 - \int_0^{\tau} \mu e^{-\mu t} dt = \int_{\tau}^{\infty} \mu e^{-\mu t} dt. \qquad (4)$$

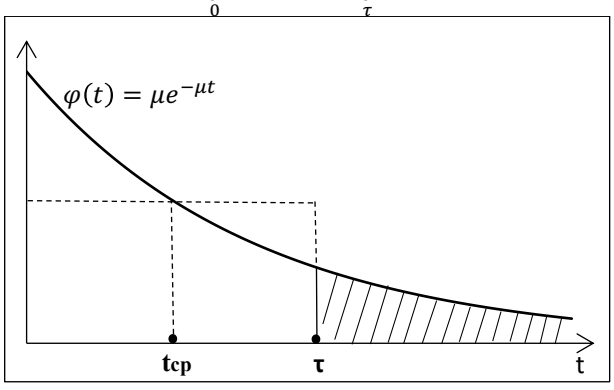



**Рис. 1 – Доля заявок, не получивших обслуживание в полном объеме**

**Fig. 1 – Percentage of applications that did not receive full service**

Используя известную теорему о среднем [12], найдем величину среднего времени пребывания в системе полностью обслуженных заявок:

$$\varphi(t_{ср}) = \frac{\alpha}{\tau}, \qquad (5)$$

откуда, с учетом вида функции плотности вероятности потока обслуживания:

$$t_{ср} = -\frac{1}{\mu} ln \frac{\alpha}{\mu\tau} = \frac{1}{\mu} ln \frac{\mu\tau}{\alpha}. \qquad (6)$$

И, поскольку, как было отмечено выше, время пребывания всех не полностью обслуженных заявок

одинаково и равно времени их жизни τ, среднее время нахождения в системе всего множества заявок, попавших на обслуживание, равно

$$\bar{t} = \alpha t_{\text{ср}} + (1-\alpha)\tau = \frac{1}{\mu} ln \frac{\mu\tau}{\alpha} + (1-\alpha)\tau, \qquad (7)$$

а среднее значение интенсивности ухода заявок:

$$\tilde{\mu} = \frac{1}{\bar{t}}. \qquad (8)$$

Для СМО с несколькими эквивалентными каналами без опции накопления очереди схема построения модели сохраняется, а величина интенсивности ухода заявок из системы также описывается соотношениями (6)-(8). В формулах Эрланга, применяемых для вычисления вероятности стационарного состояния, показатель интенсивности обслуживания μ (так же, как для одноканальной системы), заменяется на $\tilde{\mu}$:

$$\tilde{P}_0 = \left[\sum_{i=0}^{n} \frac{\tilde{\gamma}^i}{i!}\right]^{-1}, \tilde{P}_i = \frac{\tilde{\gamma}^i}{i!}\tilde{P}_0, \tilde{\gamma} = \frac{\lambda}{\tilde{\mu}}, i = \overline{1,n}, \qquad (9)$$

n – число каналов обслуживания.

Доля заявок, не попавших на обслуживание, численно равна вероятности отказа:

$$\tilde{P}_{\text{отк}} = \tilde{P}_{\text{отк}} = \frac{\tilde{\gamma}^n}{n!}\tilde{P}_0. \qquad (10)$$

Особенностью СМО с ограниченным временем жизни заявок, где допускается накопление очереди, является двухкомпонентность потерь. Истечение срока жизни заявки может наступить как во время ее нахождения в фазе обслуживания, так и тогда, когда она пребывает в очереди. Практическим следствие этого становится то, что, как показали советские математики Б.В. Гнеденко [13] и И.Н. Коваленко [14], сведений о функциях распределения входного потока требований и потока обслуживания оказывается недостаточно для построения математической модели. Результаты, полученные в их работах, основаны на глубоком анализе СМО, что обуславливает целесообразность их использования для математического моделирования. Используя эти результаты покажем, как может быть получена модель одноканальной СМО с ожиданием в условиях ограниченного времени жизни заявок.

Рассмотрим СМО, обладающую заявленными свойствами. Будем полагать, что входной поток требований имеет распределение Пуассона со средней интенсивностью λ. Это позволяет гарантировать независимость заявок в потоке, что в процессе моделирования весьма существенно. Функцию плотности вероятности потока обслуживания будем обозначать φ(t); случайную величину времени ожидания начала обслуживания заявки, поступившей в систему в момент времени t, обозначим w(t). Тогда величина

$$P(\omega, t) = P[w(t)] \qquad (11)$$

имеет смысл вероятности того, что время ожидания начала обслуживания заявки, пришедшей в систему в момент времени t, не превосходит величины ω.

Введем в рассмотрение еще две вероятностные характеристики: R(ω) – распределение вероятностей того, что срок пребывания заявки в очереди равен ω, $B_x(\omega)$ – распределение вероятностей того, что после ожидания в течение отрезка времени x, заявка попадет на обслуживание, где будет находится в течение ω-x. Сдвинем время поступления на величину Δt и выясним, что необходимо для выполнения условия $w(t+\Delta t) \le \omega$ (предполагается, что величина ω для разных заявок может принимать различные значения). Реализация искомого условия достигается как результат осуществления одного из четырех несовместных событий:

1. $w(t) < \omega + \Delta t$ и в течение промежутка $(t + \Delta t)$ не приходит ни одна заявка.
2. За интервал времени $t + \varepsilon$, где $0 < \varepsilon < \Delta t$, приходит одна заявка, которая через время $x < \omega + \Delta t$, не дождавшись обслуживания, уходит из системы.
3. За интервал времени $t + \varepsilon$ поступает одна заявка, которая после пребывания в очереди в течение времени x поступает на обслуживание, однако обслуживание не завершает и уходит из системы до момента $\omega - x + \Delta t$.
4. Ситуация аналогичная п.3, но пришедшая заявка обслуживается полностью, т.е. находится в фазе обслуживания дольше, чем $\omega - x + \Delta t$.

Вероятность реализации соотношения $w(t) + \Delta t \le \omega$ по правилу сложения вероятностей определится как сумма вероятностей осуществления событий п.п.1-4.

$$P(\omega, t+\Delta t) = (1-\lambda\Delta t)P(\omega+\Delta t, t) + \lambda\Delta t \int_0^{\omega+\Delta t} \{R(x) + [1-R(x)]B_x(\omega - x + \Delta t) + [1-R(x)][1-B_x(\omega - x + \Delta t)] * \varphi(\omega - x + \Delta t)\} dP(x,t) \qquad (12)$$

Первое слагаемое в правой части выражения (12) определяет вероятность события п.1 и непосредственно следует из свойств стационарности, ординарности и отсутствия последействия входного потока заявок, который, как отмечалось выше, предполагается пуассоновским. Слагаемые в подынтегральном выражении соответствуют вероятностям осуществления событий п.п.2-4. Это следует из определения, которые были даны специально введенным функциям распределения вероятностей R(ω) и $B_x(\omega)$. Заметим также, что только последнее из слагаемых в подынтегральном выражении умножается на функцию плотности вероятности потока обслуживания, поскольку только событие п.4 предполагает полное обслуживание заявки.

Разделим обе части уравнения (12) на Δt и, полагая $\Delta t \to 0$, перейдем к дифференциалам:

$$\frac{\partial P(\omega,t)}{\partial t} = \frac{\partial P(\omega,t)}{\partial \omega} - \lambda P(\omega,t) + \lambda \int_0^{\omega} \{R(x) + [1-R(x)]B_x(\omega - x) + [1-R(x)][1-B_x(\omega - x)] * \varphi(\omega - x)\} d_x P(x,t) \qquad (13)$$

Для стационарного состояния при $t \to \infty$ уравнение существенно упрощается:

$$\frac{\partial P(\omega)}{\partial t} = \lambda \int_0^{\omega} [1 - R(x)][1 - B_x(\omega - x)] * \quad (14)$$
$$* [1 - \varphi(\omega - x)] dP(x)$$

Полученные результаты могут быть использованы для вычисления ряда важных эксплуатационных характеристик системы. Например, вероятности потери требований в очереди

$$\alpha = \int_0^{\infty} R(x) dP(x); \quad (15)$$

Вероятности потери требования вследствие его неполного обслуживания

$$\theta = \int_0^{\infty} [1 - R(x)] \int_0^{\infty} B_x(y)\, d\varphi(y) dP(x) \quad (16)$$

и т.д.

Очевидной проблемой представленной модели является ограниченность ее прикладной полезности, поскольку не ясно, какой вид имеют функции распределения вероятностей R(ω) и $B_x(\omega)$, и как может быть получено их аналитическое описание, что конечно, не умаляет ее содержательности.

Авторы, однако, заметили, что для одного частного случая вид функции R(ω) можно указать точно. Из базового определения этой функции ясно, что область ее действия ограничивается только заявками, находящимися в очереди. Поэтому, если время пребывания для всех заявок, поступивших в очередь, не может превышать некоторую постоянную величину T, то для заявок, у которых $\omega \leq T$, вероятность не попадания на обслуживание равна 0, а для заявок, у которых $\omega > T$, вероятность ухода из очереди до начала обслуживания равна 1. Таким образом, в этом случае вид функции R(ω) вполне определен:

$$R(\omega) = \begin{cases} 0 \text{ при } \omega \leq T \\ 1 \text{ при } \omega > T \end{cases} \quad (15)$$

Для СМО, где ограничено не время пребывания в очереди, а срок жизни заявок, практическая полезность этого результата не очень значительна. Для подобных СМО наиболее эффективным способом получения сведений прикладного характера, пригодных, например, при выполнении проектных работ, является аппарат имитационного моделирования.

## Практические результаты

Приведем пример вычисления долей обслуженных и потерянных заявок с ограниченным временем жизни в одноканальной СМО с отказами.

Пусть $\lambda = \mu = \tau = 1$. С использованием формул (3) – (8) получены следующие значения параметров: $\alpha = 0{,}632$, $\varphi(t_{ср}) = 0{,}632$, $\bar{t} = 0{,}658$, $\tilde{\mu} = 1{,}52$, $\tilde{P}_0 = 0{,}603$, $\tilde{P}_1 = 0{,}397$.

Поскольку потерянные заявки имеют 2 компоненты – получившие отказ по приходу и не обслуженные полностью в процессе обработки вследствие окончания срока годности, то их доля будет вычислена так: 0,603*0,368 + 0,397 = 0,619. Следовательно, только 38,1% заявок, попавших в систему, будет обслужено полностью.

В работе [15] описана построенная и реализованная авторами имитационная модель системы массового обслуживания заявок с ограниченным временем жизни. С использованием этой модели проведены опыты с описанными выше входными параметрами для простейшего потока заявок. Результаты таковы: доля полностью обслуженных заявок равна 0,387, доля недообслуженных – 0,226, доля заявок, получивших отказ по приходу – 0,387. Относительная погрешность суммарной доли потерянных заявок составляет 1%.

Для входных параметров $\lambda = 1/4$, $\mu = 1/6$, $\tau = 6$ аналитическая модель дает следующие результаты: $\alpha = 0{,}632$, $\varphi(t_{ср}) = 0{,}1053$, $\bar{t} = 3{,}948$, $\tilde{\mu} = 0{,}2533$, $\tilde{P}_0 = 0{,}4967$, $\tilde{P}_1 = 0{,}5033$. Доля суммарных потерь: 0, 4967*0,368 + 0, 5033= 0,686. Результаты работы имитационной модели таковы: доля полностью обслуженных заявок равна 0,325, доля недообслуженных – 0,188, доля заявок, получивших отказ по приходу – 0,513. Относительная погрешность суммарной доли потерянных заявок составляет 1,5%.

Для СМО простейшего потока заявок с ограниченным временем жизни, подразумевающей накопление очереди, на основании результатов имитационных экспериментов были получены гистограммы распределения времени ожидания заявки в очереди, т.е. предпринята попытка опытным путем найти вид функции R(ω), описанной выше.

Для комбинации входных параметров $\lambda = \mu = \tau = 1$ гистограмма изображена на рисунке 2, для комбинации $\lambda = 1/4$, $\mu = 1/6$, $\tau = 6$ – на рисунке 3.

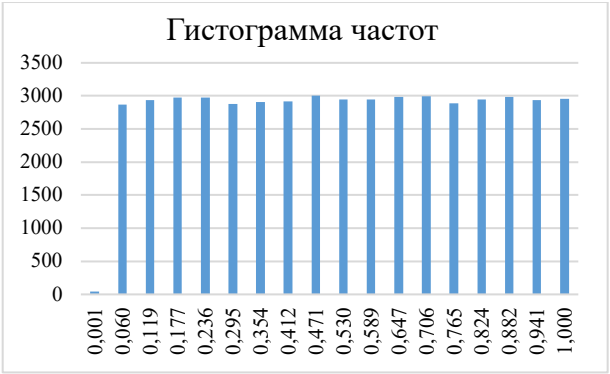



**Рис. 2 –Распределение частот времени ожидания заявки в очереди для набора параметров 1**

**Fig. 2 – Distribution of frequencies of waiting time of the request in the queue for the set of parameters 1**




**Рис. 3 – Распределение частот времени ожидания заявки в очереди для набора параметров 2**

**Fig. 3 – Frequency distribution of waiting time of the application in the queue for the parameter set 2**

Очевидно, что вид функции существенно зависит от набора входных параметров и не может быть оценен априори.

## Заключение

В работе рассмотрено математическое моделирование систем массового обслуживания пуассоновского входного потока заявок с ограниченным временем жизни.

Для систем без очереди построена математическая модель, которая позволяет отыскивать вероятности стационарных состояний системы и долей заявок, получивших отказ в момент поступления, заявок, получивших отказ в процессе обработки вследствие окончания срока жизни, и заявок, обслуженных полностью. Для произвольного набора параметров произведено сравнение результатов аналитической модели и численных результатов работы имитационной модели, описанной авторами в работе [15]. Относительная погрешность суммарных потерь составляет в среднем 2,5%, что является вполне удовлетворительным совпадением результатов имитационного моделирования с аналитической моделью.

Для одноканальной СМО с ожиданием приведена модель, основанная на результатах работ [13, 14]. Показано, что для простейшего варианта с пуассоновским входным потоком заявок и одним каналом обслуживания практическая полезность модели ограничена ввиду невозможности отыскания вида функций распределения вероятностей. На основании результатов имитационных экспериментов с определенным набором параметров построены гистограммы распределения, которые дают возможность выдвинуть предположение о виде функций, но не позволяют дать универсальные рекомендации относительно аналитического вида этих функций. Поскольку вышеописанные неопределенности возникают уже при моделировании одноканальной системы обслуживания простейшего потока заявок с ограниченным временем жизни, то единственным инструментом для выявления функциональных характеристик систем более широкого формата является имитационное моделирование.

## Литература


1. А.Я. Хинчин, Математические методы теории массового обслуживания. Государственное издательство физико-математической литературы, Москва, 1963. – С.7-148.
2. Т.И. Алиев, Основы моделирования дискретных систем. СПбГУ ИТМО, СПб, 2009, 363 с.
3. Б.В. Гнеденко, И.Н. Коваленко, Введение в теорию массового обслуживания. Наука, Москва, 1966, 432 с.
4. В.М. Постников, С.Б. Спиридонов, В.И Терехов. Методы и модели массового обслуживания в системах организационного управления. Спутник+, Москва, 2023, 261 с.
5. Н.К. Шайдуллина, Вестник технологического университета, 25, 12, 158-161 (2022).
6. Н.К. Шайдуллина, Е.А. Печеный, Н.К. Нуриев, Современные наукоемкие технологии, 7, 69-73 (2022).
7. А.П. Кирпичников, Д.Б. Флакс, Л.Р. Валеева, ФƏн-наука, 6(45), 5-9 (2015).
8. Ю.И. Рыжиков, А.В. Уланов, В сб. XII Всероссийское совещание по проблемам управления. Москва, 2014., С.8620-8624.
9. М. В. Бурлаков, Е. Е. Подоляк, Е. И. Шаповал. Автоматика и телемеханика, 10, 39-43 (1985).
10. М.И. Бусарев, А.П. Кирпичников, Д.Б. Флакс, Вестник Казан. технол. ун-та, 5, 22, С. 155-161 (2011).
11. А.П. Кирпичников, М.Н. Томилова, Вестник Казан. технол. ун-та, 22, 1, 92-96 (2019).
12. Г.М. Фихтенгольц, Основы математического анализа. Лань, СПб, 2015, 448 с.
13. Б.В. Гнеденко, Mathematik Technik Wirtschaft, 3, 160-166 (1960).
14. И.Н. Коваленко, теория вероятностей и ее применение, 6, 2, 222-228 (1961).
15. Н.К. Шайдуллина, Е.А. Печеный, Н.К. Нуриев, Современные наукоемкие технологии, 10, 94-99 (2024).


## References


1. A.Y. Khinchin, Mathematical Methods of Mass Service Theory. State Publishing House of Physical and Mathematical Literature, Moscow, 1963. - P.7-148.
2. T.I. Aliev, Fundamentals of Modelling of Discrete Systems. SPbSU ITMO, SPb, 2009, 363 p.
3. B.V. Gnedenko, I.N. Kovalenko, Introduction to the theory of mass service. Nauka, Moscow, 1966, 432 p.
4. V.M. Postnikov, S.B. Spiridonov, V.I. Terekhov. Methods and models of mass service in organisational management systems. Sputnik+, Moscow, 2023, 261 p.
5. N.K. Shaidullina, Herald of Technological University, 25, 12, 158-161 (2022).
6. N.K. Shaidullina, E.A. Pecheny, N.K. Nuriev, Sovremennye naukoyemkie tekhnologii, 7, 69-73 (2022).
7. A.P. Kirpichnikov, D.B. Flax, L.R. Valeeva, FƏn-nauka, 6(45), 5-9 (2015).
8. Y.I. Ryzhikov, A.V. Ulanov, In Proceedings of the XII All-Russian Meeting on Management Problems. Moscow, 2014., P.8620-8624.
9. M.V. Burlakov, E.E. Podolyak, E.I. Shapoval. Automatics and Telemechanics, 10, 39-43 (1985).
10. M.I. Busarev, A.P. Kirpichnikov, D.B. Flax, Herald of Technological University, 5, 22, P. 155-161 (2011).
11. A.P. Kirpichnikov, M.N. Tomilova, Herald of Technological University, 22, 1, 92-96 (2019).
12. G.M. Fikhtenholtz, Fundamentals of mathematical analysis. Lan, SPb, 2015, 448 p.
13. B.V. Gnedenko, Mathematik Technik Wirtschaft, 3, 160-166 (1960).
14. I.N. Kovalenko, Probability theory and its applications, 6, 2, 222-228 (1961).
15. N.K. Shaidullina, E.A. Pechyonyi, and N.K. Nuriev, Sovremennye Naukoyemkie Tekhnologii, 10, 94-99 (2024).



© **Н. К. Нуриев** – кандидат технических наук, доктор педагогических наук, профессор, кафедра Информатики и Прикладной Математики (ИПМ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, nurievnk@mail.ru, **Н. К. Шайдуллина** – старший преподаватель кафедры ИПМ, КНИТУ, nshaydullina@yandex.ru, **Е. А. Печеный** – кандидат технических наук, доцент, кафедра ИПМ, КНИТУ, platova51@mail.ru.

© **N. K. Nuriev** – PhD (Technical Sci.), Doctor of Sciences (Pedagogical Sci.), Professor, Department of Informatics and Applied Mathematics (IAM), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, nurievnk@mail.ru, **N. K. Shaidullina** – Senior Lecturer, the IAM department, KNRTU, nshaydullina@yandex.ru, **E. A. Pechenyy** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, the IAM department, KNRTU, platova51@mail.ru

## ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

УДК 66.017 DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_170

**Г. Р. Рахматуллина, Е. А. Панкова, В. П. Тихонова,
Д. К. Низамова, Л. В. Чапаева, Д. А. Урусова**

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ КОЛЛАГЕНСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ ЗРЕЛОСТИ

*Ключевые слова: коллаген, степень зрелости, дерма птиц, ИК спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия, порометрия, первичная, вторичная, третичная, четвертичная структура.*

*Благодаря уникальности своей волокнистой структуры коллаген способен придавать тканям организма эластичность, прочность и упругость. По мере развития технологий появлялись разнообразные материалы, полученные на его основе, которые нашли широкое применение во многих сферах человеческой жизни. В настоящее время коллагенсодержащие материалы используются в неизмененном (нативном) и в измененном состоянии. Наиболее популярными источниками коллагена являются животные и рыбные объекты, при этом животные, как правило, широко используются человеком в измененном состоянии, например, кожа. В работе исследованы структурные особенности нативных коллагенсодержащих материалов (дерма куриц) с различной степенью зрелости (40 и 540 суток), в связи с стабильным дефицитом кожевенного сырья, для дальнейшего их применения человеком в измененном состоянии, в виде натуральной кожи. Широкий спектр исследований (ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, порометрия, электронная микроскопия) позволил провести сравнительную оценку структуры материалов и установить, что изучение образцов неизмененных коллагенсодержащих материалов с различным уровнем зрелости в силу лабильности их структуры и наличия избыточного жира значительно затруднено. Тем не менее выявлено, что образец с высоким уровнем зрелости (540 суток) характеризуется более сформированной (компактной и мелкоячеистой) и стабильной структурной организацией относительно образца с низким уровнем зрелости (40 суток). Поэтому при разработке технологии выделки коллагенсодержащего материала, вследствие перевода его из нативного состояния в измененное, необходимо усилить внимание на удалении избыточного количества жира в подготовительных процессах и режимы обработки (расход химических материалов, продолжительность воздействия) корректировать в зависимости от степени зрелости дермы.*

**G. R. Rakhmatullina, E. A. Pankova, V. P. Tikhonova,
D. K. Nizamova, L. V. Chapaeva, D. A. Urusova**

# INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL FEATURES OF COLLAGEN-CONTAINING MATERIALS WITH DIFFERENT DEGREES OF MATURITY

*Keywords: collagen, degree of maturity, avian dermis, IR spectroscopy, X-ray structural analysis, electron microscopy, porometry, primary, secondary, tertiary, quaternary structure.*

*Due to the uniqueness of its fibrous structure, collagen is able to give body tissues elasticity, strength and elasticity. As technology developed, a variety of materials based on it appeared, which were widely used in various spheres of human life. Currently, collagen-containing materials are used in an unchanged (native) and modified state. The most popular sources of collagen are animals and fish objects. In this work, the structural features of native collagen-containing materials (chicken dermis) with different degrees of maturity (40 and 540 days) were investigated. The dermis of birds is thin (300 to 600 microns), it lacks sweat and sebaceous glands, as a result of which the skin of birds is very dry, but there is a well-developed subcutaneous fatty fiber. The dermis has two layers: superficial and deep. The first layer consists of collagen fibers gathered in small bundles and contains a large number of blood vessels, the second layer consists of thick collagen bundles. The fibers in the dermis are predominantly parallel to the skin surface. A wide range of studies (IR spectroscopy, X-ray spectroscopy, X-ray analysis, porometry microscopy) made it possible to carry out a comparative assessment of the structure of materials and to establish that the study of samples of unaltered collagen-containing materials with different levels of maturity due to the lability of their structure and the presence of excess fat is significantly difficult. Nevertheless, it was found that the sample with high maturity (540 days) is characterized by more formed (compact and finely cellular) and stable structural organization relative to the sample with low maturity (40 days). Therefore, when developing the technology of dressing collagen-containing material, due to its transfer from the native state to the altered state, it is necessary to pay more attention to the removal of excessive amount of fat in the preparatory processes and to adjust the treatment modes (consumption of chemical materials, duration of exposure) depending on the degree of maturity of the dermis.*

## Введение

Основой коллагенсодержащих материалов является структурный белок – коллаген, в живых организмах он составляет 75 % состава костей, кожи, мышц, связок и т.д. [1]. Благодаря уникальности своей волокнистой структуры коллаген способен придавать тканям организма эластичность, прочность и упругость. По мере развития технологий появлялись разнообразные материалы, полученные на его основе, которые нашли широкое применение во многих сферах человеческой жизни [2-5]. Еще древние люди научились применять коллаген в своих

целях, используя шкуры животных в быту. В настоящее время коллагенсодержащие материалы нашли свое применение в неизмененном (нативном) и в измененном состоянии (клей, желатин, оболочки, пленки, губки, шовный материал, протезы, кожа, мех, различные кормовые продукты и др.). Наиболее популярными источниками коллагена являются животные и рыбные объекты, при этом содержание его в различных тканях заметно отличается (таблица 1) [6].

**Таблица 1 – Содержание коллагена в различных объектах**

**Table 1 – Collagen content in different objects**

| Наименование объекта | Содержание коллагена, % |
|---|---|
| кожа морских млекопитающих | свыше 80 |
| соединительная ткань сала китов | от 74 до 88 |
| плавники китов | до 83 |
| ткани спермацетового органа кашалота | до 89 |
| кожа КРС | 80 |
| кожа свиньи | 64 |
| кожа цыплят бройлеров | 21 |
| кожа рыб | от 2 до 12,6 |
| кости рыб | от 9 до 19 |
| плавательные пузыри рыб | от 0,4 до 11,4 |
| плавники рыб | от 0,8 до 8 |
| чешуя рыб | от 0,8 до 6 |

Многие из представленных в таблице объектов широко используются в качестве коллагенсодержащих материалов. Однако следует отметить, что кожа птиц также является коллагенсодержащим материалом, кроме того, кожа домашних птиц является массовым отходом птицеводства, что делает этот объект еще более привлекательным для изучения [7]. Несомненным лидером по объемам производства являются куры, именно поэтому кожа курицы выбрана нами в качестве объекта исследования. Данный объект имеет принципиальные отличия от дермы млекопитающих животных, но изучен в недостаточном объеме, что не позволяет объективно оценить перспективы его широкомасштабного использования [8]. Дерма птиц тонкая (от 300 до 600 мкм), в ней отсутствуют потовые и сальные железы, в результате чего кожа птиц очень сухая, однако имеется хорошо развитая подкожно-жировая клетчатка [9, 10]. Дерма состоит из двух слоев поверхностного и глубокого. Первый слой состоит из коллагеновых волокон, собранных в мелкие пучки, и содержит большое количество кровеносных сосудов, второй состоит из толстых коллагеновых пучков. Волокна в дерме расположены преимущественно параллельно поверхности кожи [11, 12]. Еще одной характерной чертой является наличие временных границ в созревании дермы (40 и 540 суток) в зависимости от видовых особенностей [13].

Коллаген характеризуется сложной структурной организацией, в которой выделяют первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуры [14]. Типичные размеры структурных элементов коллагена приведены в таблице 2 [15].

**Таблица 2 – Типичные размеры структурных элементов коллагена**

**Table 2 – Typical sizes of collagen structural elements**

| Структурные элементы коллагена | Диаметр |
|---|---|
| α-цепь | 0,7 нм |
| Тропоколлагеновая частица | 1,5 нм |
| Микрофибрилла | 4,5 нм |
| Тропоколлагеновая частица | 1,5 нм |
| Микрофибрилла | 4,5 нм |
| Субфибрилла | 21 нм |
| Фибрилла | 100 нм |
| Первичное волокно | 5 мкм (5000 нм) |
| Вторичное волокно | 100 мкм ($10^5$ нм) |

## Экспериментальная часть

Для последовательной оценки структурных особенностей исследуемого объекта отбирались образцы неизмененных коллагенсодержащих материалов с различным уровнем зрелости дермы (образец 1 - 40 суток и образец 2 - 540 суток).

Анализ структурных особенностей волокон коллагена куриной дермы различной степени зрелости, включая первичную структуру, осуществлялся с помощью метода ИК-спектроскопии (рис 1).

Трехмерная организация коллагена, несомненно, затрудняет процесс идентификации полученных спектров, что объясняется, прежде всего, множественными наложениями характеристических полос. Тем не менее в представленных ИК спектрах (рисунок 1) четко просматриваются полосы характерные для пептидов: амид I (1650 $см^{-1}$) и амид II (1550$см^{-1}$), обусловленных в первом случае валентными колебаниями C=O, а во втором плоскостными деформационными колебаниями NH-связи. В целом можно заключить, что характеристические полосы у анализируемых образцов проявляются в одинаковых диапазонах, что свидетельствует о идентичности их химического состава. Однако наблюдается изменение интенсивности некоторых пиков, что подтверждает структурные изменения в коллагенсодержащем материале при повышении уровня его зрелости.

Фибриллы коллагена имеют вид нитей (от 50 до 100 нм), в которых чередуются кристаллические и аморфные участки с разной степенью полярности, поэтому проведен рентгеноструктурный анализ образцов неизмененного волокнистого коллагенсодержащего материала различной степени зрелости. Результаты представлены на рисунке 2 и 3.

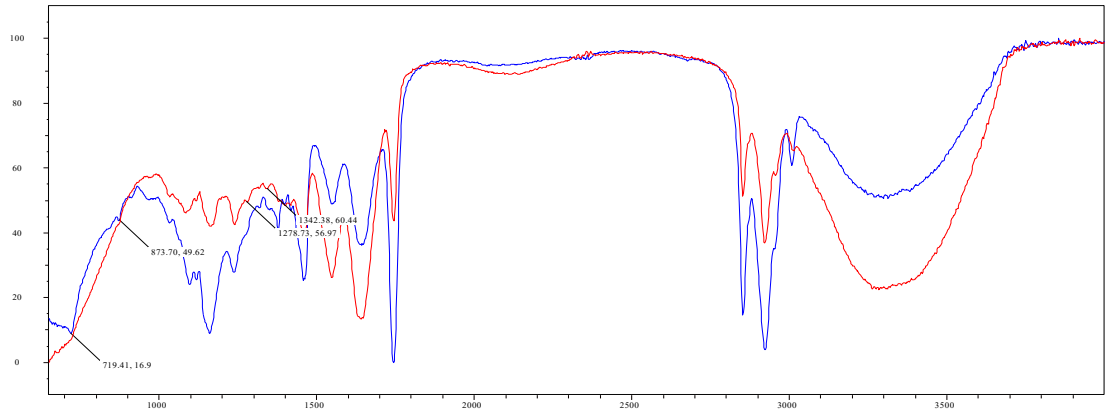



**Рис. 1 – ИК спектры волокнистых коллагенсодержащих материалов с различным уровнем зрелости (синий – 1 образец, красный – 2 образец)**

**Fig. 1 – IR spectra of fibrous collagen-containing materials with different maturity levels (blue - 1 sample, red - 2 sample)**

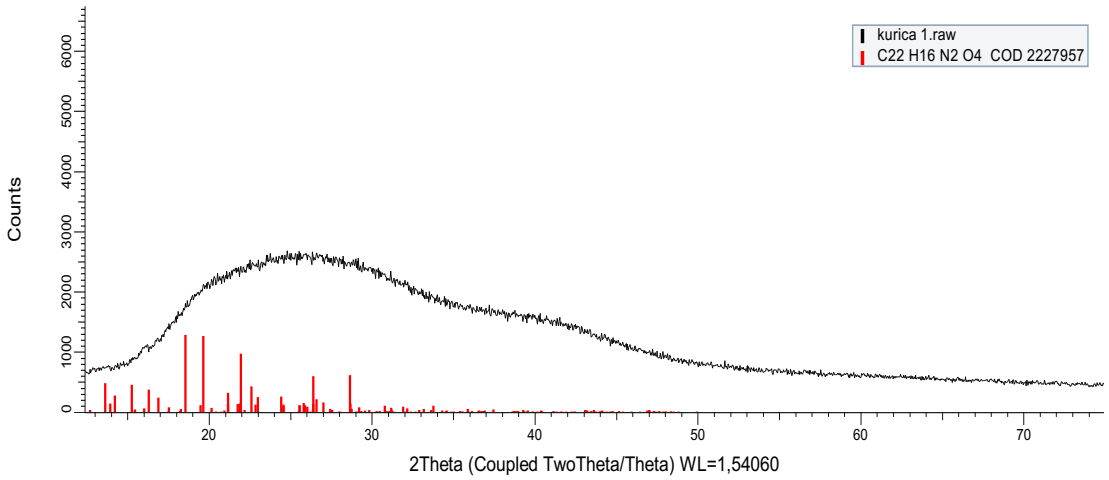



**Рис. 2 – Спектр рентгеноструктурного анализа образца коллагенсодержащих материалов низкого уровня зрелости (1 образец)**

**Fig. 2 – X-ray diffraction spectrum of a sample of collagen-containing materials of low maturity level (1 sample)**

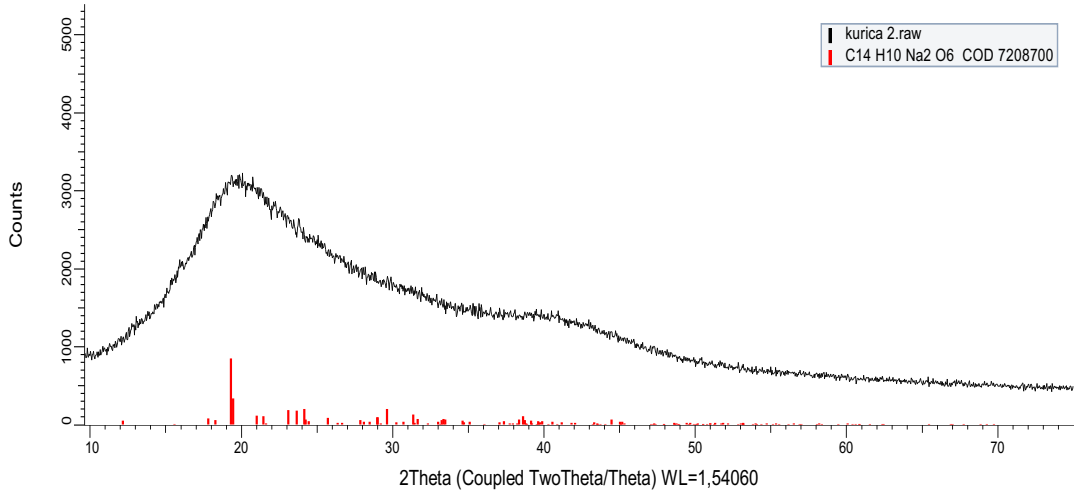



**Рис. 3 – Спектр рентгеноструктурного анализа образца коллагенсодержащих материалов высокого уровня зрелости (2 образец)**

**Fig. 3 – X-ray diffraction spectrum of a sample of collagen-containing materials of high maturity level (2 sample)**

Сравнительная оценка спектров, полученных при проведении рентгеноструктурного анализа образцов неизмененного волокнистого коллагенсодержащего материала с различным уровнем зрелости показала, что аморфная фаза второго образца характеризуется более упорядоченной структурой по сравнению с аморфной фазой первого образца.

Четвертичная структура является надмолекулярной и представляет собой фибриллы и волокна. Формирование надмолекулярной структуры возможно наличию в коллагене активных функциональных групп, его полипептидные цепи могут образовывать внутри- и межмолекулярные связи с различным уровнем энергетического взаимодействия: силы Ван-дер-Ваальса; гидрофобные взаимодействия; водородные связи; электровалентные и ковалентные связи [2].

Благодаря наличию развитой надмолекулярной структуры коллаген является капиллярно-пористым материалом, что существенно сказывается на характеристиках коллагенсодержащих материалов. Исследования пористости проводили двумя способами: пикнометрическим методом и с применением прибора POROLUX™100.

Измерения пикнометрическим методом показали, что образец волокнистого коллагенсодержащего материала с высоким уровнем зрелости дермы имеет показатель пористости на 36% выше, чем у образца с низким уровнем зрелости.

С целью выявления размеров имеющихся в образцах пор, измерения проводили на приборе «POROLUX™100». Результаты измерения показателя пористости представлены в таблице 3.

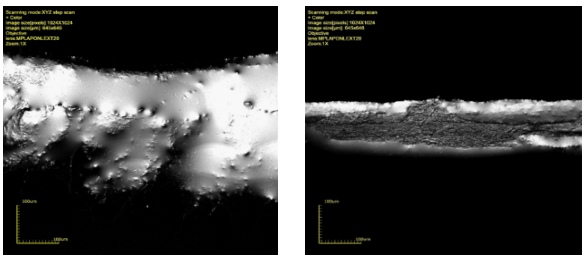
**Таблица 3 – Результаты измерений показателя пористости у образцов неизмененного коллагенсодержащего материала с различным уровнем зрелости на приборе «POROLUX™100»**

**Table 3 – Results of porosity index measurements in samples of unaltered collagen-containing material with different maturity levels on the 'POROLUX™100' device**

| Наименование образца | Размер пор, мкм | | |
|---|---|---|---|
| | малая | средняя | большая |
| Образец 1 | 0,2795 | 0,4063 | 0,4035 |
| Образец 2 | 0,1564 | 0,1654 | 0,3173 |

Данные таблицы демонстрируют различия размеров пор: у образца с низким уровнем зрелости размер пор находится в диапазоне от 0,28 до 0,40 мкм, а у образца с высоким уровнем зрелости размер пор смещается в диапазон от 0,16 до 0,32 мкм. Полученные результаты подтверждают вывод, что образец с высоким уровнем зрелости имеет более развитую и стабильную четвертичную структуру, образуя большее количество мелких и средних ячеек.

Структуру образцов волокнистого коллагенсодержащего материала с различным уровнем зрелости анализировали на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе «Olympus LEXT OLS 4000» (рисунок 4).



а б

**Рис. 4 – Микрофотографии образцов неизмененного коллагенсодержащего материала с различным уровнем зрелости дермы (увеличение в 20 раз): а – образец 1, б – образец 2**

**Fig. 4 – Microphotographs of samples of unaltered collagen-containing material with different levels of dermal maturity (magnification 20 times): a - sample 1, b - sample 2**

Анализ микрофотографий неизмененного волокнистого коллагенсодержащего материала показал, что образец с низким уровнем зрелости (40 суток) имеет выраженные жировые отложения по всему срезу, что значительно затрудняет анализ его структуры. Образец с высоким уровнем зрелости (540 суток) демонстрирует достаточно компактную мелкоячеистую структуру. Также у образца в значительном количестве присутствуют жировые отложения, но они отмечаются лишь в верхней и нижней поверхностях дермы.

Таким образом, можно заключить, что изучение образцов неизмененных коллагенсодержащих материалов с различным уровнем зрелости в силу лабильности их структуры и наличия избыточного жира значительно затруднено. Тем не менее выявлено, что образец с высоким уровнем зрелости характеризуется более сформированной (компактной и мелкоячеистой) и стабильной структурной организацией относительно образца с низким уровнем зрелости. Поэтому при разработке технологии выделки коллагенсодержащего материала, вследствие перевода его из нативного состояния в измененное, необходимо усилить внимание на удалении избыточного количества жира в подготовительных процессах и режимы обработки (расход химических материалов, продолжительность воздействия) корректировать в зависимости от степени зрелости дермы.

## Литература


1. Андрианова Г.П. Химия и физика высокомолекулярных соединений в производстве искусственной кожи, кожи и меха. – М.: Легпромбытиздат, 1987. – 464 с.
2. Коллаген кожного покрова и основы его переработки Михайлов А. Н. / М.: Легпромбытиздат,1971. – 528 с.
3. Г. Гельман, *Кожевенно-обувная промышленность*, 8, 442-444 (1932).
4. А.Б. Киладзе, *Кожа и обувь*, 5, 24-28 (2004).
5. А.Б. Киладзе, *Птицеводство*, 10, 47-50 (2016).
6. Кольман Я., Рем К.-Г.Наглядная биохимия, Изд-во: Мир, 2004 г. – 469 с.
7. Гуринович Г.В. Изучение состава и свойств белкового сырья от переработки птицы // Г.В. Гуринович, Р.Н.

Абдрахманов // Техника и технология пищевых производств. 2011. Т. 20. № 1. С. 22-26.
8. В.Ф. Вракин, М.В. Сидорова, Анатомия и гистология домашней птицы. Колос, Москва, 1984. 288 с.
9. Г.Т. Туменова, С.М. Рахимова, А.С. Ануарбекова *Техника и технология пищевых производств*, **1**, 82-84 (2012).
10. E.A. Pankova, G.R. Rakhmatullina, R.R. Shagivalieva, L.V. Chapaeva. *High Energy Chemistry*, **57**, 165-167 (2023). DOI: 10.1134/s0018143923070305
11. G. R. Rakhmatullina, V. P. Tikhonova, D.K. Nizamova, R.F. Akhverdiyev, K.F. Bigeyeva *J. Phys.: Conf. Ser.* 2270 012050, (2022). DOI: 10.1088/1742-6596/2270/1/012050
12. G.R. Rakhmatullina, E.A. Pankova, O.V. Fukina, M..Khayytov, L.V. Chapaeva. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2270 012056, (2022). DOI: 10.1088/1742-6596/2270/1/012056.
13. В.П. Тихонова, Г.Р. Рахматуллина, Д.К. Низамова, Л.В. Чапаева. Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности, 2, 129-133 (2024). DOI 10.47367/0021-3497_2024_2_129.
14. Молекулярная биология, структура и функция белков 3-е изд Степанов В.М. Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова 2005. – 335 с.
15. Физика белка Финкельштейн, А.В. Птицын О. Б.- М.: Книжн. дом "Университет", 2002. – 375 с.

## References

1. Andrianova G.P. Chemistry and physics of high-molecular compounds in the production of artificial leather, leather and fur. - M.: Legprombytizdat, 1987. - 464 p.
2. Collagen of the skin and the basis of its processing Mikhailov A.N. / M.: Legprombytizdat, 1971. - 528 p.
3. G. Gelman, *Leather and Footwear Industry*, 8, 442-444 (1932).
4. A.B. Kiladze, *Leather and Footwear*, 5, 24-28 (2004).
5. A.B. Kiladze, *Poultry Production*, 10, 47-50 (2016).
6. Kolman J., Rehm K.-G.*Visual Biochemistry*, Izdvo: Mir, 2004 - 469 p.
7. Gurinovich G.V. Study of the composition and properties of protein raw materials from poultry processing // G.V. Gurinovich, R.N. Abdrakhmanov // *Technics and technology of food production.* 2011. V. 20. № 1. P. 22-26.
8. V.F. Vrakin, M.V. Sidorova, Anatomy and histology of poultry. Kolos, Moscow, 1984. 288 p.
9. G.T. Tumenova, S.M. Rakhimova, A.S. Anuarbekova *Technics and Technology of Food Production*, **1**, 82-84 (2012).
10. E.A. Pankova, G.R. Rakhmatullina, R.R. Shagivalieva, L.V. Chapaeva. *High Energy Chemistry*, **57**, 165-167 (2023). DOI: 10.1134/s0018143923070305.
11. G. R. Rakhmatullina, V. P. Tikhonova, D. K. Nizamova, R.F. Akhverdiyev, K. F. Bigeyeva *J. Phys.: Conf. Ser.* 2270 012050, (2022). DOI: 10.1088/1742-6596/2270/1/012050.
12. G.R. Rakhmatullina, E.A. Pankova, O.V. Fukina, M. Khayytov, L.V. Chapaeva. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2270 012056, (2022). DOI: 10.1088/1742-6596/2270/1/012056.
13. V.P. Tikhonova, G.R. Rakhmatullina, D.K. Nizamova, L.V. Chapaeva. Izvestiya vysshee obrazovaniya vysshee obrazovaniya. Technology of light industry, 2, 129-133 (2024). DOI 10.47367/0021-3497_2024_2_129.
14. Molecular biology, structure and function of proteins 3rd ed Stepanov V.M. Lomonosov Moscow State University Publishing House 2005. - 335 p.
15. Protein Physics Finkelstein, A.V. Ptitsyn O. B.- M.: Knizhn. dom 'University', 2002. - 375 p.

**© Г. Р. Рахматуллина** – д-р тех.наук, доцент, профессор кафедры Плазмохимические технологии наноматериалов и покрытий (ПТНиП), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, Gulnaz-f@yandex.ru; **Е. А. Панкова** – д-р тех.наук, профессор кафедры ПТНиП, КНИТУ, pankovaja@mail.ru; **В. П. Тихонова** – канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры ПТНиП, КНИТУ, bog208@mail.ru; **Д. К. Низамова** - канд. техн. наук, доцент кафедры ПТНиП, КНИТУ, nizamova.darya.93@mail.ru; **Л. Н. Чапаева** – аспирант кафедры ПТНиП, КНИТУ, lu-81-lu@yandex.ru; **Д. А. Урусова** – бакалавр кафедры ПТНиП, КНИТУ, daryaurusova02@mail.ru.

**© G. R. Rakhmatullina** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Associate Professor, Professor of the department of Plasma Chemical Technologies of Nanomaterials and Coatings (PCTN&C), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, Gulnaz-f@yandex.ru; **E. A. Pankova** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, the PCTN&C department, KNRTU, pankovaja@mail.ru; **V. P. Tikhonova** - PhD (Technical Sci.), Associate Professor, the PCTN&C department, KNRTU, bog208@mail.ru; **D. K. Nizamova** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, the PCTN&C department, KNRTU, nizamova.darya.93@mail.ru; **L. V. Chapaeva –** PhD-Student, the PCTN&C department, KNRTU, lu-81-lu@yandex.ru; **D. A. Urusova** – Bachelor-Student, the PCTN&C department, KNRTU, daryaurusova02@mail.ru.

УДК 677.077.65 DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_175

**Е. Ю. Гоголева, Т. В. Сергадеева, М. В. Антонова**

# РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕКСТИЛЬНОГО МАТЕРИАЛА С МЕМБРАННЫМ ПОКРЫТИЕМ

*Ключевые слова: полиамидная ткань, полиуретан, композиция, мембрана, технология.*

*Статья посвящена вопросу использования российского сырья для создания беспоровой мембраны на тканях для повседневной верхней одежды. Кратко описаны виды и свойства, применяемых в текстильной отрасли мембран. Особое внимание уделено мембранам на основе вспененного полиуретана. В данном исследовании в качестве текстильной основы использована полиамидная ткань, российского производителя ООО «Балтекс». Для создания мембраны выбрана полимерная композиция российского производства: водная, не содержащая растворителей, синтетическая дисперсия на основе полиуретана. Композиция представляла собой вспененную готовую пасту, которая непосредственно перед нанесением на текстильный материал дополнительно вспенивается с добавлением сшивающего агента Фиксатора Си ОАО «Пигмент». Оценка возможности применения полиуретановой дисперсии определялась по показателям водонепроницаемости, паропроницаемости и стойкости покрытия к истиранию. Определены технологические параметры нанесения композиции на полиамидную ткань. Выявлено, что для достижения требуемых показателей водонепроницаемости, необходимо введение в полимерную композицию сшивателя. Введение сшивателя приводит к формированию более жесткой и прочной полимерной структуры. Для оценки сшивающего действия, после процесса отверждения, полиуретановое покрытие исследовано на устойчивость к действию органических растворителей и механических воздействий. Термофиксация проводилась на сушильно-ширильной стабилизационной машине в течение 2 минут при температуре 170 °С. Выявлено, что данный вид обработки способствует уплотнению структуры покрытия, что подтверждается показателем стойкости к истиранию - более 15000 циклов. Пропитанная ткань обладает устойчивостью к действию органических растворителей, приемлемыми показателями паропроницаемости и водонепроницаемости.*

**E. Yu. Gogoleva, T. V. Sergadeeva, M. V. Antonova**

# DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR PRODUCTION OF TEXTILE MATERIAL WITH MEMBRANE COATING

*Keywords: polyamide fabric, polyurethane, composition, membrane, technology.*

*The article is devoted to the issue of using Russian raw materials to create poreless membranes on fabrics for everyday outerwear. Types and properties of membranes used in the textile industry are briefly described. Particular attention is paid to membranes based on polyurethane foam. In this study, polyamide fabric, Russian manufacturer LLC 'Balteks' was used as a textile base. To create the membrane, a polymer composition of Russian manufacture was chosen: an aqueous, solvent-free, synthetic dispersion based on polyurethane. The composition was a foamed ready-made paste, which is additionally foamed with addition of cross-linking agent Fixator Si JSC 'Pigment' just before application to the textile material. Assessment of the possibility of polyurethane dispersion application was determined by the indicators of water resistance, vapour permeability and abrasion resistance of the coating. Technological parameters of the composition application on polyamide fabric were determined. It is revealed that in order to achieve the required indicators of water resistance, it is necessary to introduce a crosslinker into the polymer composition. The introduction of crosslinker leads to the formation of a more rigid and durable polymer structure. To evaluate the crosslinking action, after the curing process, the polyurethane coating was investigated for resistance to organic solvents and mechanical effects. Thermofixation was carried out on a dryer-shear stabilization machine for 2 minutes at a temperature of 170 °C. It was revealed that this type of treatment promotes densification of the coating structure, which is confirmed by the abrasion resistance index - more than 15000 cycles. The impregnated fabric has resistance to organic solvents, acceptable indicators of vapour permeability and water resistance.*

## Введение

Мембранные технологии в текстильном производстве в России используются более 20 лет. Несмотря на то, что текстильные материалы с мембранным покрытием становятся все более востребованными, сырье и материалы, которые используются для производства данных текстильных материалов, почти полностью остаются импортными. На фоне санкций и новых ограничительных мер, отечественные текстильные предприятия испытали трудности, связанные с доставкой необходимого сырья из-за рубежа [1]. Другая проблема – это высокий курс доллара по отношению к рублю, что, в свою очередь, делает нерентабельным любой проект, в котором задействованы импортные реагенты. Поэтому отечественные текстильные предприятия нацелены на поиск альтернатив зарубежным материалам.

Производство тканей с мембранным покрытием является одним из современных направлений в области инновационных технологий в текстильной промышленности [2]. Применение мембран в текстильном производстве имеет своей целью изготовление непромокаемых и, в то же время, «дышащих» текстильных материалов, т.е. обладающих такими основными потребительскими свойствами как водоупорность и паропроницаемость.

Основной задачей при создании текстильного материала с мембранным покрытием является выбор

полимерной композиции, на основе которой можно получить пленку, обладающую требуемым уровнем функциональности и соответствовать условиям эксплуатации.

Мембраны, которые используются в текстильном производстве, классифицируют по таким признакам как структура, применяемые в их производстве материалы, механизм влагопереноса и способ соединения с текстильным материалом.

По структуре выделяются два типа мембран: микропористые и беспоровые. Микропористая мембрана представляет собой пленку, уникальные свойства которой обусловлены ее строением. В ней существует система сквозных пор (на надмолекулярном или морфологическом уровне), которые обеспечивают проницаемость водяных паров. Поры могут быть изолированными друг от друга или образуют лабиринтообразную систему связанных между собой каналов [3]. Для производства микропористых мембран используются политетрафторэтилены и полиуретаны [4, 5].

Беспоровые мембраны представляют собой пленку или покрытие, не имеющие пор или микроскопических отверстий. Вместо этого она имеет микроскопические каналы, которые позволяют молекулам пара проходить через нее, но блокируют капли воды [6-8].

По химическому составу такие мембраны могут быть полиэфирными и полиуретановыми.

Полиуретановые беспоровые мембраны не являются мембранами как таковыми (т.е. пленками), а являются очень тонкими слоями полимера с особыми свойствами. Беспоровые полиуретановые мембраны содержат множество микроячеек со сложной, извилистой формой, напоминающей структуру губки. Для получения беспоровой полиуретановой мембраны используется вспененный полиуретан (ППУ).

Долгое время мембранные ткани выпускались исключительно за рубежом. Российский текстильный рынок освоил мембранные технологии относительно недавно. В настоящее время отечественный рынок производителей текстильных мембранных материалов значительно отстает от зарубежных рынков.

На отечественном рынке для производства верхней повседневной одежды, а также обуви преимущественно используются текстильные материалы с беспоровым мембранным покрытием [9,10]. Это, прежде всего, связано с малозатратным производством подобных материалов, их высокой прочностью и стойкостью к агрессивным химическим соединениям. Они долговечны, не требуют бережного ухода, исправно работают в широком диапазоне температур [10].

Актуальность работы связана с необходимостью разработки технологии получения текстильного материала с мембранным покрытием с использованием отечественных полимеров, с высокими эксплуатационными свойствами и рыночной ликвидностью.

Целью работы являлось исследование возможности применения пенополиуретановой композиции отечественного производства, для создания текстильных материалов с беспоровым мембранным покрытием.

## Объекты и методы исследования

В качестве текстильной основы использована полиамидная ткань с поверхностной плотностью - 125 г/м², производства ООО «Балтекс», Россия. Для получения текстильного материала для верхней повседневной одежды использовалась беспоровая мембрана, для получения которой применялась полимерная готовая паста компании ОАО «Пигмент». Паста представляла собой водную, не содержащую растворителей, синтетическую дисперсию на основе полиуретана. Это многофазная система, состоящая из диспергированных пузырьков газа, непрерывной жидкой фазы и поверхностно-активных веществ. Точный состав композиции производитель не сообщает. Содержание активного вещества в пасте 47%±2.

В качестве сшивающего агента выбран Фиксатор Си, ТУ 2484-186-05800142-2.004, производитель ОАО «Пигмент». Текстильно-вспомогательное вещество Фиксатор Си, представляет собой метиловый эфир N-оксиметилового производного меламина.

Нанесение пенополиуретанового покрытия осуществлялось на сушильно-ширильной машине «Элитекс», дополнительно оборудованной узлом нанесения и пеногенератором.

Паста закачивалась в емкость пеногенератора. Одновременно в пеногенератор подавался сжатый воздух, который дополнительно вспенивал ППУ.

Оценка возможности применения ППУ определялась по показателям его водонепроницаемости на тестере гидростатического давления EU-1500 «Sporttex» по ГОСТ 28486-90 и паропроницаемости ГОСТ 22900-78. Стойкость покрытия к истиранию оценивалась согласно ГОСТ Р ИСО 5470-2-2017 на приборе ДИТ-М.

## Результаты экспериментов и обсуждение

Соединение текстильного материала с беспоровой полиуретановой мембраной осуществлялось наносным способом. Технологический процесс включает в себя следующие стадии: подготовка пасты; механическое вспенивание; сушка; формование и отверждение; окончательная обработка композита.

Емкость с полимерной композицией помещалась под механическую мешалку со скоростью перемешивания 1000 оборотов в минуту. Далее, с помощью центробежного насоса полимерная масса подавалась в миксер, в котором осуществлялось интенсивное перемешивание и дополнительное вспенивание композиции сжатым воздухом. Плотность композиции регулировалась мощностью и продолжительностью перемешивания. Вязкость композиции измерялась методом вращающегося вискозиметра. Вязкость полимерной композиции составила 15 дПас, она обладала текучестью и хорошо проникала в текстильный материал при нанесении покрытия.

Вспененный полиуретан наносился на текстильный материал ножом-раклей, с помощью которого осуществлялось выравнивание покрытия, частичное вдавливание полимерной массы в капиллярно-пористую структуру ткани и удаление избытка полимерной массы с поверхности материала.

После формирования полимерного слоя композиционный материал сушился при температуре 100 °С в течение 4 минут. Далее материал подвергался каландрированию при температуре 80°С в течение 2 минут для фиксации и отверждения покрытия.

После отвержения покрытия проведены промежуточные испытания на водонепроницаемость текстильного материала с беспоровым пенополиуретановым покрытием.

Выявлено, что давление воды, которое выдержал текстильный материал с беспоровой мембраной составило 900 мм в.ст, что не соответствует нормативно технической документации для данного текстильного материала. Кроме того, пенополиуретановое покрытие налипало на фиксирующее кольцо и после контакта с водой истиралось при механическом воздействии.

Одной из возможных причин плохой прочности и липкости покрытия может быть недостаточная сшивка полимерных цепей, вызванная недостатком количества сшивающего агента в композиции. Сшивающими агентами называют вещества, молекулы которых взаимодействуют с функциональными группами в молекулярных цепях полимеров, образуя поперечные связи, и используются для сшивки линейных макромолекул в единую трехмерную сетку на стадии отверждения. Эти дополнительные химические связи соединяют молекулярные цепи друг с другом, ограничивая их подвижность, что приводит к формированию более жесткой и прочной полимерной структуры [11,12].

Выбор сшивателя обусловлен тем, что меламиноформальдегидные смолы имеют высокую реакционную способность, обусловленную наличием нескольких реакционноспособных групп **в** одной молекуле [13]. Компонент добавлялся в пасту при постоянном перемешивании механической мешалкой перед подачей её в пеногенератор. Чтобы определить эффективность сшивающего действия, после процесса отверждения, ткани с покрытием исследованы на водонепроницаемость, устойчивость к действию растворителя и механические воздействия.

Рекомендуемая производителем концентрация Фиксатора Си для пленочных покрытий составляет от 0,7% до 6% от массы полимера. При введении в пасту сшивателя в количестве 0,7-2% промежуточные испытания на водонепроницаемость текстильного материала не показали достаточных значений водоотталкивания. При концентрации Фиксатора Си 3- 6% от массы полимера увеличился показатель водостойкости покрытия. Сшиватель реагирует с реакционноспособными группами полимерной матрицы. В результате происходит сшивание линейных макромолекул в единую трёхмерную пространственную структуру, которая имеет более плотное строение.

Исследования на водонепроницаемость показали увеличение сопротивления давлению воды (рис.1).

Результаты проведенных испытаний показали, что дополнительное введение сшивающего агента значительно увеличило водостойкость покрытия до 1600 мм.вод.ст.

Испытание на стойкость к органическим растворителям проводились с помощью металлической кюветы с крышкой, в которую помещался текстильный материал с покрытием и ацетон, в качестве растворителя. Образцы выдерживались в ацетоне в течение 3 часов, после чего стойкость покрытия оценивалась визуально, по наличию видимых повреждений. Выявлено, что покрытие с добавлением сшивателя не растворилось в ацетоне, не имеет трещин и повреждений, растворитель вызвал лишь незначительное набухание ППУ. Стойкость покрытия к истиранию оценивали по количеству циклов истирания, а также визуально после 500 циклов. Покрытие на образце, не обработанном растворителем, осталось без повреждений, покрытие, обработанное ацетоном, имело незначительное повреждение поверхностного слоя.

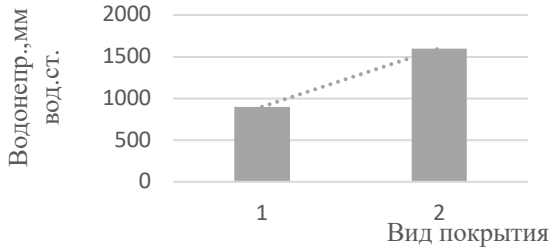



**Рис. 1 – Изменение водонепроницаемости ткани с покрытием: 1- ППУ; 2 – ППУ со сшивателем**

**Fig. 1 – Variation of water resistance of coated fabric: 1 - polyurethane foam (PU); 2 - PU with stapler**

В таблице 1 представлены характеристики полученной ткани с беспоровым мембранным покрытием.

**Таблица 1 – Некоторые характеристики полученной ткани с беспоровой мембраной**

**Table 1 – Some characteristics of the obtained fabric with poreless membrane**

| Наименование показателей | Норма по НД/НПА | Фактическое значение |
|---|---|---|
| Ширина ткани, см | 150±2 | 150,7 |
| Поверхностная плотность, г/м² | 125-6, плюсовой допуск не ограничивается | 139,2 |
| Стойкость к истиранию, циклы, не менее | 6000 | 15325 |
| Водонепроницаемость, мм вод.ст. не менее | 1500 | 1600 |
| Паропроницаемость, кг/м²в сутки, не менее | 2,5 | 2,8 |

После каландра материал подвергался дополнительной термической обработке для окончательной фиксации полимеризации полиуретанового покрытия. Последующая термофиксация необходима для структурирования полимерной пленки на поверхно-

сти тканого материала [14,15]. Термофиксация проводилась на сушильно-ширильной стабилизационной машине при температуре 170°С, 2 минуты.

## Вывод

Исследована возможность применения пенополиуретановой композиции отечественного производства, для создания текстильных материалов с беспоровым мембранным покрытием. Определены параметры технологического процесса получения беспорового мембранного покрытия.

Установлено, что применение вспененного пенополиуретана возможно в композиции со сшивающим агентом на основе меламиноформальдегидной смолы при концентрации последней 3 - 6%. Ткань с покрытием обладает устойчивостью к действию органических растворителей, приемлемыми показателями паропроницаемости 2,8 кг/м$^2$ в сутки и водонепроницаемости 1600 мм водн.ст.

Применение российских препаратов в отделке текстильных материалов может привести к снижению зависимости от импорта и повышению конкурентоспособности отечественных производителей текстильной продукции.

## Литература


1. Е. Г. Любовцева, И. А. Гордеева*, Oeconomia et Jus*., 3, 8–14 (2022).
2. А. Ю. Кутняков, *Легкая промышленность*. *Курьер*, 1, 14-19 (2023).
3. Д. К. Панкевич, *Материалы и технологии*, 1 (7), 35-42 (2021).
4. Э. А. Хамматова, Р. Ф. Гайнутдинов, *Технология текстильной промышленности,* 5(395), 18-22 (2021).
5. Qiang Guo, Yan Huang, Mengdi Xu, Qinglin Huang, Jinxue Cheng, Shiwen Yu, Yuxin Zhanga, Changfa Xiao. *Journal of Membrane Science*, 664, (2022). DOI:10.1016/j.memsci.2022.121115.
6. А. Н. Буркин, Д. К. Панкевич, В. Г. Кудрицкий, *Полимерные материалы и технологии*, **6**, 3, 12 (2020).
7. F.-L. Zhu, *Thermal Science*, **17**, 5, 1293-1298 (2013).
8. J. E. Ruckman, *International Journal of Clothing Science and Technology*, **1,** 9, 10-22 (1997).
9. О. И. Одинцова, Е. В.Румянцев, О. В. Козлова, В. Е. Румянцева, Е. Г. Полушин, А. Н. Русакова, Т*ехнология текстильной промышленности*, 6 (390) 127-134 (2020).
10. Д. И. Скороходова, А. Е. Ролдугина, *Вестник магистратуры*, 8(83), 9-11 (2018).
11. М. В. Пасечник, Е. А. Кучер, *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, 2/6 (80), 4-12 (2016).
12. И.Н. Слепчук, О. Я. Семешко, Ю. Г. Сарибекова, И. Н. Кулиш, *Вестник Херсонского национального технического университета*, 2 (61), 199-205 (2017).
13. А. А. Мещерякова, Лесотехнический журнал, 2, 141-146, (2012).
14. Н. Н. Ясинская, В. И. Ольшанский, А. Г. Коган. *Термообработка при формировании композиционных текстильных материалов*, УО «лВоГТУ», Витебск, 2019. 162 с.
15. Н. Н. Ясинская, В. И. Ольшанский, Е. В. Чекасова-Ильюшкина, *Текстильная промышленность,* 3, 16-18 (2010).


## References


1. E. G. Lyubovtseva, I. A. Gordeeva*, Oeconomia et Jus*., 3, 8-14 (2022).
2. A. Y. Kutnyakov, *Light Industry*. *Courier*, 1, 14-19 (2023).
3. D. K. Pankevich, *Materials and Technologies*, 1 (7), 35-42 (2021).
4. E. A. Khammatova, R. F. Gainutdinov, *Technology of textile industry,* 5(395), 18-22 (2021).
5. Qiang Guo, Yan Huang, Mengdi Xu, Qinglin Huang, Jinxue Cheng , Shiwen Yu, Yuxin Zhanga, Changfa Xiao. *Journal of Membrane Science*, 664, (2022). DOI:10.1016/j.memsci.2022.121115.
6. A. N. Burkin, D. K. Pankevich, V. G. Kudritsky, *Polymeric materials and technologies*, **6**, 3, 12 (2020).
7. F.-L. Zhu, *Thermal Science*, **17**, 5, 1293-1298 (2013).
8. J. E. Ruckman, *International Journal of Clothing Science and Technology*, **1**, 9, 10-22 (1997).
9. O. I. Odintsova, E. V. Rumyantsev, O. V. Kozlova, V. E. Rumyantseva, E. G. Polushin, A. N. Rusakova, *Technologiya textilnoy promyshlennosti*, 6 (390) 127-134 (2020).
10. D. I. Skorokhodova, A. E. Roldugina, *Vestnik magistratura*, 8(83), 9-11 (2018).
11. M. V. Pasechnik, E. A. Kucher, *East European Journal of Advanced Technologies*, 2/6 (80), 4-12 (2016).
12. I. N. Slepchuk, O. Y. Semeshko, Y. G. Saribekova, I. N. Kulish, *Bulletin of Kherson National Technical University*, 2 (61), 199-205 (2017).
13. A. A. Meshcheryakova, Lesotechnicheskiy Zhurnal, 2, 141-146, (2012).
14. N. N. Yasinskaya, V. I. Olshansky, A. G. Kogan. *Heat treatment in the formation of composite textile materials*, UE ‘lVoGTU’, Vitebsk, 2019. 162 p.
15. N. N. Yasinskaya, V. I. Olshansky, E. V. Chekasova-Ilyushkina, *Textile Industry,* 3, 16-18 (2010).



© **Е. Ю. Гоголева –** магистрант кафедры Технологии химических и натуральных волокон и изделий (ТХНВИ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, gogoleva17@yandex.ru; **Т. В. Сергадеева –** магистрант кафедры ТХНВИ, КНИТУ, sergadeevatv@newbaltex.ru; **М. В. Антонова –** к.т.н, доцент кафедры ТХНВИ, КНИТУ, marisha.10@list.ru.

© **E. Yu. Gogoleva** – Master-Student, the department of Technology of Chemical and Natural Fibers and Products (TCNFP), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, gogoleva17@yandex.ru; **T. V. Sergadeeva** – Master-Student, the TCNFP department, KNRTU, sergadeevatv@newbaltex.ru; **M. V. Antonova** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, the TCNFP department, KNRTU, marisha.10@list.ru.


**Все статьи номера поступили в редакцию журнала в период с 15.11.24 по 15.12.24.**