

Вестник

Т. 28. № 8

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

HERALD OF TECHNOLOGICAL
UNIVERSITY



2025

ISSN 3034-4689



9 773034 468009 >

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

| | |
|--|----|
| Качаева Э.А., Багаев А.М., Ахмадуллин Р.М., Хамидуллина Л.Ш., Литвинова И.Н., Вольфсон С.И., Хузиахметов М.Р., Казаков Ю.М., Стоянов О.В. Определение влияния воды на синтез олигохинонов в реакции дегидрирования 1,4-бензохинона и гидрохинона 3,3',5,5'-тетратрет-бутил-4,4'-дифенохиноном | 5 |
| Лебедева М.В., Копылова Н.А., Головачева В.А., Ленский М.С., Дулина О.А., Яштулов Н.А. Разработка электродных материалов с наночастицами платиновых металлов - катализаторов для макетов химических ячеек | 10 |
| Антипова А.А., Шестаков К.В., Лазарев С.И. Анализ расчетных и экспериментальных данных по сорбционной емкости ионообменных мембран МА-41 и МК-40 в водных растворах хлорида железа (III) и нитрата никеля (II) | 14 |
| Архипов В.П., Кузина Н.А., Ившин Я.В. Мицеллярные характеристики биологического ПАВ – сурфактина | 21 |
| Максимов А.Ф., Сажина М.А., Бочков М.А., Кутырева М.П., Кутырев Г.А. Молекулярный дизайн новых олигогидроксиэтиламиноэтилуретановых дендримеров | 26 |
| Перелыгина Р.А., Старостина И.А., Вернигоров К.Б., Бушков В.В., Машуков В.И., Зиятдинова Р.М., Галяметдинов Ю.Г., Абзальдинов Х.С., Казаков Ю.М., Стоянов О.В. Сравнительный анализ состава нефтеполимерных смол методами ИК- и ЯМР-спектроскопии | 34 |
| Романова К.А., Галяметдинов Ю.Г. Квантово-химическое моделирование взаимодействий в оптических материалах на основе полупроводниковых квантовых точек сульфида цинка и некоторых полимеров | 39 |
| Вернигоров К.Б., Бушков В.В., Машуков В.И., Ефремов С.А., Русанова С.Н., Хасанов А.И., Загидуллин А.И., Вагапова А.И., Казаков Ю.М., Стоянов О.В. Экспериментальное обоснование антиокислительного действия комплексного углерод-кремниевого композита на основе карбонизованных рисовой шелухи и соломы | 45 |

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

| | |
|--|----|
| Сафин М.В., Дресвянников А.Ф. Квантовые точки в сфере защиты от коррозии | 51 |
| Киреев С.Ю., Янгуразова А.З., Киреева С.Н. Кинетика электроосаждения сплава олово-цинк из щелочного электролита: исследование диффузионно-кинетического контроля и оптимизация условий | 58 |
| Мухамадеев А.Э., Дресвянников А.Ф., Хайруллина А.И. Получение ферритов бария и магния с использованием электрохимического синтеза прекурсоров | 66 |
| Мустафин И.И., Шакиров Т.Р., Хацринов А.И., Табаков А.А. Исследование возможности переработки графит-сланцевых пород для получения графитового концентрата | 70 |

| | |
|---|-----|
| Булучевская А.Д., Беляева Н.О., Евдокимов А.Л., Сухарева К.В. Влияние геометрии наполнителей на комплекс свойств эластомерных композиционных материалов | 74 |
| Сагитова Ф.Р., Шарифуллин Ф.С. Модификация углеродных волокон и тканей для их применения в качестве армирующих компонентов в композиционных материалах | 81 |
| Зыонг Тхи Май, Сазонов О.О., Ибрагимова А.Р., Давлетбаева И.М. Исследование взаимодействия хлорида меди(II) с N,N'-диэтилгидроксиламином | 87 |
| Кондратьева М.И., Вагапов Б.Р., Емельяновичева Е.А., Соколов Н.А., Абдрахманова А.И. Определение совместимости полимеров СБС-330Л, СБС Л30-01А и ДСТ Р30-00 с пластификаторами в различных соотношениях | 91 |
| Клепикова М.А., Ключникова Н.В. Оценка эффективности протекания моющего процесса, в зависимости от природы поверхностно-активных веществ, входящих в состав композиции | 96 |
| Ермилова Е.Ю., Зиганшина А.С. Кувшинные фильтры для уменьшения содержание свободного хлора в водопроводной воде | 102 |
| Харьков В.В., Лаврова К.З., Николаев А.Н. Метод расчета гидравлического сопротивления вихревых устройств | 106 |
| Киргизов Д.И., Асадуллин Э.Р. Электродный нагреватель на кабеле для восстановления проходного сечения НКТ в скважинах | 110 |

ИНФОРМАТИКА, ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКА И УПРАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----|
| Копысова Е.В., Шлеймович М.П. Алгоритмы машинного обучения для автоматизированной оценки качества BIM-моделей зданий | 115 |
| Ризаев И.С., Зарипова Д.Н., Осипова М.С., Андреянов Н.В. Обнаружение и распознавание возгораний на земной поверхности по изображениям, полученным при аэрофотосъемках | 119 |
| Правила для авторов | 124 |

ХИМИЯ

УДК 66.095.261.4

DOI 10.55421/3034-4689_2025_28_8_5

Э. А. Качаева, А. М. Багавеев, Р. М. Ахмадуллин,
Л. Ш. Хамидуллина, И. Н. Литвинова, С. И. Вольфсон,
М. Р. Хузиахметов, Ю. М. Казаков, О. В. Стоянов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДЫ НА СИНТЕЗ ОЛИГОХИНОНОВ В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ 1,4-БЕНЗОХИНОНА И ГИДРОХИНОНА 3,3',5,5'-ТЕТРА-ТРЕТ-БУТИЛ-4,4'-ДИФЕНОХИНОНОМ

Ключевые слова: олигохиноны, гидрохинон, 1,4-бензохинон, 3,3',5,5'-тетра-трем-бутил-4,4'-дифенохинон, вода, дегидрирование, синтез.

Развитие химической отрасли вызывает потребность в поиске новых веществ, обладающих каталитической, биологической или антиоксидантной активностью. Перспективным классом соединений являются олигоароматические хиноны, обладающие высоким потенциалом применения в качестве антиоксидантов, катализаторов, сенсоров, биологически активных веществ и т.д. Современный подход к синтезу олигоароматических хинонов заключается в окислительной поликонденсации производных хинона, протекающей при участии сильных дегидрирующих агентов. Одним из таких соединений с выраженной окислительной активностью является 3,3',5,5'-тетра-трем-бутил-4,4'-дифенохинон (TTBDFX), способный акцептировать водородные атомы у различных доноров, включая ароматические диолы и пара-хиноны. В данной статье приведены результаты исследований по установлению роли воды в синтезе олигохинонов при дегидрировании 1,4-бензохинона и гидрохинона TTBDFX и оценке ее влияния на stoichiometriю и выходы целевых продуктов. Реакции проводили в водно-толуольной среде и без растворителя при 200 °C в автоклаве с интенсивным перемешиванием. Концентрации реагентов в ходе реакции анализировали методом высокоеффективной жидкостной хроматографии. Модельными опытами впервые установлено, что наряду с дегидрированием 1,4-бензохинона или гидрохинона протекает промежуточная реакция дегидрирования воды TTBDFX. Показано, что вода не только участвует в редокс-процессе, но и играет ключевую роль в образовании олигохинонов, так как при отсутствии воды олигомеризация не протекает. Участие воды в реакции подтверждено методом ЯМР ¹H спектроскопии.

E. A. Kachaeva, A. M. Bagaveev, R. M. Akhmadullin,
L. Sh. Khamidullina, I. N. Litvinova, S. I. Volkson,
M. R. Khuziakhmetov, Yu. M. Kazakov, O. V. Stoyanov

DETERMINATION OF THE INFLUENCE OF WATER ON THE SYNTHESIS OF OLIGOQUINONES IN THE DEHYDROGENATION REACTION OF 1,4-BENZOQUINONE AND HYDROQUINONE WITH 3,3',5,5'-TETRA-TERT-BUTYL-4,4'-DIPHENOQUINONE

Keywords: oligoquinones, hydroquinone, 1,4-benzoquinone, 3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-4,4'-diphenquinone, water, dehydrogenation, synthesis.

The development of the chemical industry drives the search for new substances with catalytic, biological, or antioxidant activity. A promising class of compounds is oligoaromatic quinones, which show high potential for use as various catalysts, sensors, or biologically active agents. The modern approach to the synthesis of oligoaromatic quinones involves oxidative polycondensation of quinone derivatives in the presence of strong dehydrogenating agents. One such compound with pronounced oxidative activity is 3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-4,4'-diphenquinone (TTBDFQ), capable of abstracting hydrogen atoms from various donors, including aromatic diols and para-quinones. This article presents results on establishing the role of water in the synthesis of oligoquinones during the dehydrogenation of 1,4-benzoquinone and hydroquinone by TTBDFQ, and on assessing its effect on the stoichiometry and yields of target products. Reactions were carried out in an aqueous–toluene medium and under solvent-free conditions at 200 °C in an autoclave with vigorous stirring. Changes in the concentrations of the reagents were monitored by high-performance liquid chromatography (HPLC). A model experiment with sodium sulfite demonstrates for the first time that, in addition to dehydrogenation of 1,4-benzoquinone or hydroquinone, an intermediate dehydrogenation of water by TTBDFQ occurs. It is shown that water not only participates in the redox process but also plays a key role in oligoquinone formation, since no oligomerization occurs in its absence. The involvement of water in the reaction was corroborated by ¹H NMR spectroscopy.

Введение

Стремительное развитие химической промышленности формирует растущую потребность в новых соединениях, обладающих каталитической, биологической и антиоксидантной активностью. Данный факт обуславливает необходимость разработки новых соединений и совершенствования существующих методик синтеза. Одним из перспективных классов соединений, обладающих широким спектром

применения, являются олигоароматические хиноны, которые нашли применение в различных областях от органической электроники и сенсоров до катализаторов, антиоксидантов и биологически активных веществ [1-4]. Синтез подобных соединений базируется на окислительной поликонденсации производных хинона, протекающей при участии сильных дегидрирующих агентов [5-9]. Одним из таких соедине-

ний, обладающих выраженной окислительной активностью, является 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дифенохинон (ТТБДФХ), способный акцептировать водородные атомы у различных доноров, включая ароматические диолы и пара-хиноны.

Для эффективного синтеза и стабильности олигохинонов на основе гидрохинона, 1,4 - бензохинона при использовании ТТБДФХ необходимо учитывать двоякое влияние воды: как активного участника окислительно-восстановительных реакций и как фактора, определяющего структуру и свойства конечного продукта [10-14]. В предыдущих работах было рассмотрено взаимодействие ТТБДФХ с 1,4-бензохиноном или гидрохиноном [10,11]. Данная реакция сопровождается образованием темного, нерастворимого в воде и органических растворителях олигохинонного продукта и 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дигидроксибифенила (ТТББФ). В ходе изучения стехиометрических соотношений было выявлено значительное отклонение от ожидаемой теории: в ряде случаев одна молекула мономера восстанавливала более двух, а иногда и до четырех молекул ТТБДФХ. Даный факт указывает на наличие дополнительных источников электронов, способствующих восстановлению ТТБДФХ.

Целью настоящей работы является определение влияния воды на синтез олигохинонов в реакции дегидрирования 1,4-бензохинона и гидрохинона 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дифенохиноном.

Установлено, что с добавлением воды в реакционную массу эффективность восстановления ТТБДФХ существенно возрастает по сравнению с реакциями, проводимыми в безводных условиях. Для подтверждения данной гипотезы была проведена серия экспериментов, включая реакции в дейтерированной воде, с последующим анализом полученного ТТББФ методом ЯМР ^1H спектроскопии. Полученные результаты показали частичную замену атомов водорода гидроксильных групп в ТТББФ на дейтерий, что подтверждает возможность прямого участия воды в процессах дегидрирования. Дополнительно была проведена модельная реакция с сульфитом натрия, являющимся ловушкой для атомарного кислорода, который выделяется в процессе дегидрирования. Результаты экспериментов, включая хроматографический анализ продуктов реакции, подтвердили, что ТТБДФХ способен забирать водород непосредственно у молекул воды, инициируя образование реакционноспособных интермедиатов, участвующих в дальнейшем синтезе олигохинонов.

Экспериментальная часть

В работе в качестве реагентов использованы сульфит натрия (97,50%, ГОСТ 5644-75), толуол (99,75%, ГОСТ 4710-78), 1,4-бензохинон (99,00%, Acros Organics), гидрохинон (99,00%, Acros Organics), дейтерированная вода (99,9%, Acros Organics), 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дифенохинон (полученный по методу [15]) гелий (марка «А», ТУ 0271-135-31323949-2005), аргон (техн., ГОСТ 10157-79).

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре Bruker Avance 600 (Германия) с рабочей частотой 600 МГц в растворе D-DMSO.

Хроматографический анализ проводили на высокоэффективном жидкостном хроматографе Хроматэк-Кристалл ВЭЖХ 2014 (РФ) с ультрафиолетовым детектором ($\lambda = 258$ нм). Разделение осуществляли на колонке размером $250 \times 4,0$ мм с сорбентом Nucleosil - C18 (10 мкм). В качестве элюента применялся ацетонитрил, рабочее давление составляло 0,1 МПа, скорость потока - 2,0 мл/мин.

Реакцию проводили в автоклаве из нержавеющей стали, объемом 200 мл, снабженном манометром и системой терморегулирования EKT Hei-Con. Нагрев и перемешивание реакционной смеси осуществлялись с использованием магнитной мешалки MR Hei-Standard фирмы Heidolph.

Определение концентрации ТТББФ и ТТБДФХ

Концентрации ТТББФ и ТТБДФХ определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на основе анализа изменения площади пиков соответствующих соединений.

Синтез ТТББФ из гидрохинона или 1,4-бензохинона и ТТБДФХ

В автоклав загружали 100,0 мл толуола, 25 мл воды и расчетные количества ТТБДФХ, гидрохинона или 1,4-бензохинона. Реакцию проводили под подушкой аргона в течение 7 часов, при температуре 200°C и непрерывном перемешивании (1400 об/мин) при давлении 2,0 МПа.

Далее реакционную массу охлаждали до 80°C и отбирали пробы для анализа.

Верхний углеводородный слой отделяли декантацией и охлаждали. Фильтрованием через складчатый фильтр отделяли закристаллизовавшийся ТТББФ и высушивали на воздухе. Фильтрованием через складчатый отделяли выделившийся осадок черного цвета, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Синтез ТТББФ из ТТБДФХ и сульфита натрия

В автоклав загружали 100,0 мл толуола, 0,5 мл (0,0278 моль) воды, 11,36 г (0,0278 моль) ТТБДФХ и 3,50 г (0,0278 моль) сульфита натрия. Реакцию проводили под подушкой аргона в течение 10,5 часов, при температуре 200°C и непрерывном перемешивании (1400 об/мин) при давлении 2,0 МПа. Верхний углеводородный слой отделяли декантацией и охлаждали. Фильтрованием через складчатый фильтр отделяли закристаллизовавшийся ТТББФ и высушивали на воздухе.

Обсуждение результатов

Конечным продуктом олигомеризации 1,4-бензохинона или гидрохинона является черный порошок, нерастворимый в воде и толуоле, слабо растворимый в ацетоне. Одна молекула гидрохинона способна восстанавливать две молекулы ТТБДФХ, а одна молекула 1,4-бензохинона способна восстанавливать одну молекулу ТТБДФХ (Рис.1). Тем не менее, в ходе реакции было выявлено несоответствие стехиометрическим соотношениям компонентов.

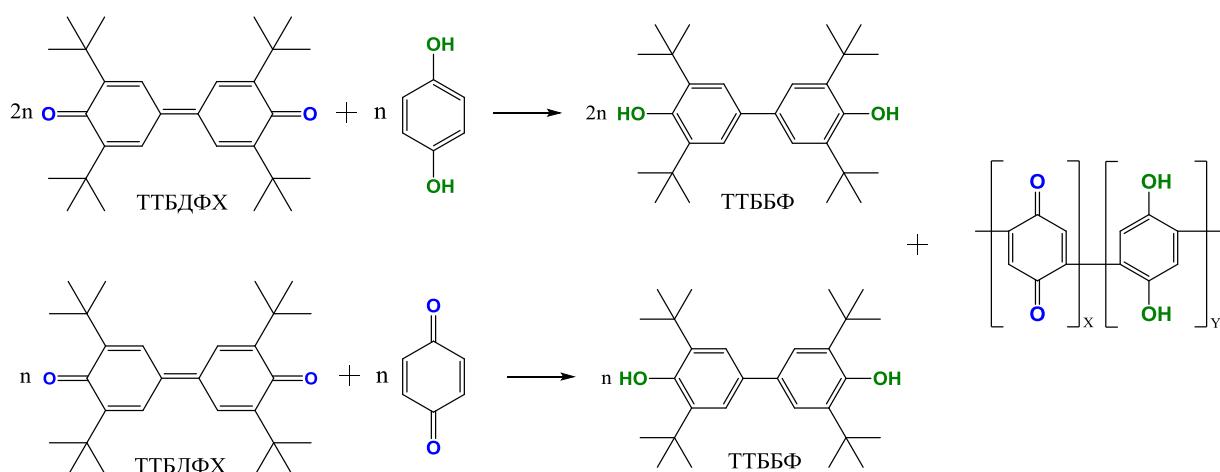


Рис. 1 - Схема синтеза ТТББФ и олигохинона

Fig. 1 - Schematic diagram of the synthesis of TTBBF and oligohinone

На основании проведенных экспериментов установлено, что в водно-толуольной среде одна молекула 1,4-бензохинона может восстановить до трех молекул ТТБДФХ, а гидрохинон - до четырех молекул (Таблица 1). Согласно вышеупомянутому предположению, было сделано заключение, что ТТБДФХ

способен дегидрировать не только мономеры (гидрохинон или 1,4-бензохинон), но и воду, присутствующую в реакционной смеси. Участие воды в реакции было дополнительно подтверждено тем фактом, что в отсутствии воды олигомерные продукты не обнаруживались.

Таблица 1 - Степень конверсии ТТБДФХ в процессе олигомеризации гидрохинона и 1,4-бензохинона

Table 1 - Degree of conversion of TTBDQ during the oligomerization of hydroquinone and 1,4-benzoquinone

| № п/п | ТТБДФХ, моль (г) | Мономер | Мономер, моль (г) | Конверсия ТТБДФХ, моль | Выход олиго- хинона, г | Выход ТТББФ, моль (г) |
|----------|---------------------|----------------|----------------------|------------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| 1 | 0,0294 (12,0) | гидрохинон | 0,0135 (1,5) | 0,0276 | 0,85 | 0,0276 (11,32) |
| 2 | 0,0294 (12,0) | 1,4-бензохинон | 0,0270 (3,0) | 0,0280 | 1,95 | 0,0280 (11,48) |
| 3 | 0,0198 (7,0) | гидрохинон | 0,0045 (0,5) | 0,0184 | 0,31 | 0,0184 (7,54) |
| 4 | 0,0367 (15,0) | 1,4-бензохинон | 0,0090 (1,0) | 0,0279 | 0,67 | 0,0279 (11,44) |

Для верификации полученных данных гидрохинон подвергли олигомеризации в дейтерированной воде. Был проведен сравнительный анализ спектров ЯМР ¹H ТТББФ, полученного с использованием D₂O и H₂O (Рис.2).

В ЯМР ¹H спектрах выделенных продуктов наблюдается сигнал метильных протонов при 1,49 ppm. Химический сдвиг атома водорода гидроксильной группы отмечен при 5,17 ppm. Протоны ароматического кольца резонируют при 7,31 ppm. Интенсивность протонов трет-бутильной группы и бензольного кольца в ТТББФ, полученным с использованием D₂O, по сравнению с H₂O увеличилась в 2,2 раза, следовательно, интенсивность протонов гидроксильной группы уменьшилась в 2,2 раза. Данный результат указывает, что степень замещения атомов водорода гидроксильных групп на дейтерий составляет 55%.

Для подтверждения возможности прямого дегидрирования воды ТТБДФХ была проведена модельная реакция с использованием сульфита натрия в качестве

среды для поглощения атомарного кислорода, образующегося в ходе реакции (Рис.3). Количество ТТБДФХ уменьшилось на 54,8% за 10,5 часов реакции.

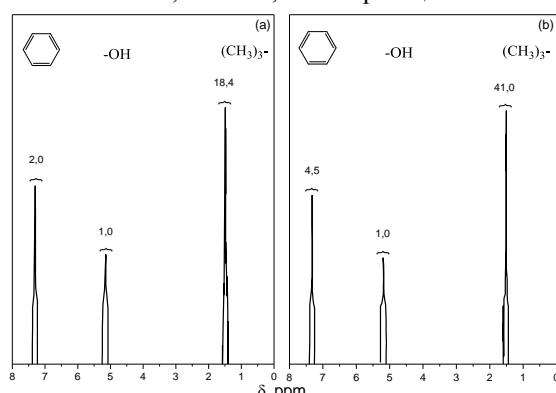


Рис. 2 - Спектры ЯМР ¹H ТТББФ, полученного в присутствии H₂O (а) и D₂O (б)

Fig. 2 - NMR spectra of ¹H TTBBF obtained in the presence of H₂O (a) and D₂O (b)

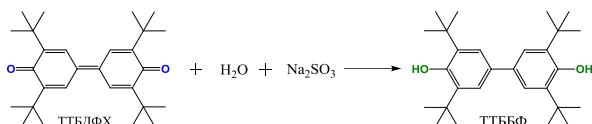


Рис. 3 - Схема взаимодействия ТТБДФХ с сульфитом натрия

Fig. 3 - Schematic representation of the interaction between TTBDQ and sodium sulfite

Далее была проведена серия экспериментов по дегидрированию воды ТТБДФХ как в толуоле, так и без использования растворителя (Таблица 2). Хроматографический анализ реакционной смеси показал, что через 24 ч содержание ТТББФ достигало 35,25 %, а остаточное количество ТТБДФХ составило 64,75 %. По завершении 72 ч реакции в толуоле доля ТТББФ

увеличивалась до 97,67 %, а ТТБДФХ снизился до 2,33 %. Во втором опыте дегидрирование воды ТТБДФХ проводили без растворителей в тех же условиях. После 72 ч реакции содержание ТТББФ возрастало до 5,21 %, а остаточное количество ТТБДФХ достигло 94,79 %.

Установлено, что наряду с реакцией дегидрирования мономера протекает промежуточная реакция дегидрирования воды непосредственно ТТБДФХ.

Для самой реакции олигомеризации необходимо наличие определенного количества воды в реакционной смеси, иначе олигомерный продукт не образуется. Можно предположить, что реакция олигомеризации инициируется атомарным кислородом, образующимся в результате дегидрирования воды ТТБДФХ (Рис. 4).

Таблица 2 - Количественное содержание продуктов реакции дегидрирования воды ТТБДФХ

Table 2 - Quantitative content of water dehydrogenation reaction products TTBDQ

| Растворитель | Время реакции, ч | ТТББФ, % отн. | ТТБДФХ, % отн. |
|--------------|------------------|---------------|----------------|
| - | 0 | 0,012 | 99,988 |
| - | 72 | 5,21 | 94,79 |
| толуол | 24 | 35,25 | 64,75 |
| толуол | 72 | 97,67 | 2,33 |

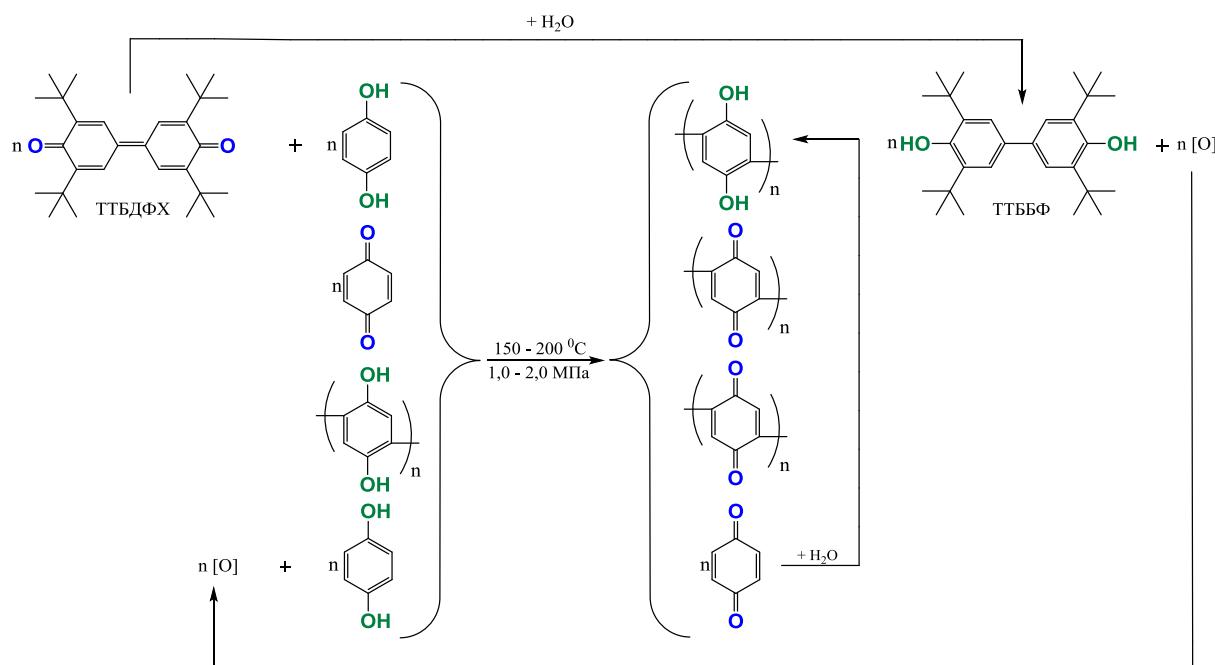


Рис. 4 - Схема олигомеризации мономеров

Fig. 4 - Scheme of monomer oligomerization

Заключение

Определено влияние воды на синтез олигохинонов в реакции дегидрирования 1,4-бензохинона и гидрохинона 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дифенохиноном. Вода участвует в реакции дегидрирования ТТБДФХ наряду с 1,4-бензохиноном и гидрохиноном, способствуя восстановлению более двух молекул ТТБДФХ на одну молекулу мономера. Участие воды в реакции подтверждено методом ЯМР 1Н спектроскопии.

Впервые установлено, что наряду с реакцией дегидрирования мономера протекает промежуточная реакция дегидрирования воды непосредственно ТТБДФХ, что подтверждается модельным опытом с сульфитом натрия.

Впервые показано, что вода не только участвует в редокс-процессе, но и играет ключевую роль в образовании олигохинонов, так как при отсутствии воды олигомеризация не происходит.

Дегидрирование воды ТТБДФХ эффективнее в толуольной среде, где степень превращения достигает 97,7 % за 72 ч. Установлено, что в водно-толуольной смеси эффективность восстановления ТТБДФХ существенно возрастает по сравнению с реакциями, проводимыми в безводных условиях.

Литература

1. T.A. Skotheim, J.R. Reynolds, R. John, *Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties, and Characterization*. Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007, 1009 p.
2. Э.Р. Блайт, Д. Блур, *Электрические свойства полимеров*, ФИЗМАТЛИТ, Москва, 2008, 378 с.
3. А.М. Тимонов, С.В. Васильева, Соросовский образовательный журнал, 6, 3, 33-39, (2000)
4. Пат. США 2014089235, (2013)
5. Р.М. Ахмадуллин, Д.Р. Гатиятуллин, А.Г. Ахмадуллина, Л.В. Верижников, Н.А. Мукменева, Вестник Казан. технол. ун-та, 17, 6, 160-163, (2014)
6. T. Yamamoto, T. Kimura, *Macromolecules*, 44, 7, 2245-2252, (2011)
7. Zhang, A.-J.; He, J.; Guan, Y.; Li, Z.-Y.; Zhang, Y.-J.; Zhu, J. X. Oxidative polymerization of hydroquinone using deoxycholic acid supramolecular template. *Science China Chemistry*, 2012, 55, 830-835. <https://doi.org/10.1007/s11426-012-4504-2>
8. Stefanovskaya, N. N.; Gavrilko, I. F.; Markevich, I. N.; et al. Formation of polyconjugated systems by dehydrogenation of polymers by quinones. *Russian Chemical Bulletin*, 1967, 16, 2254-2260. <https://doi.org/10.1007/BF00913316>
9. Alsharif, M. A.; Aljuhani, M. S.; Ahmed, N. S.; Alsharif, F. M.; Al-Qatatsheh, A.; Alothman, O. Y.; Choudhary, M. I. DDQ as a versatile and easily recyclable oxidant: a systematic review. *RSC Advances*, 2021, 11, 29826-29858. <https://doi.org/10.1039/D1RA04575J>
10. R.M. Akhmadullin, D.R. Gatiyatullin, A.G. Akhmadullina, L.V. Verizhnikov, N.A. Mukmeneva, A.R. Gazizov, L.R. Tagirov, V.V. Klochkov, B.V. Yavkin, S.B. Orlinskii, T.F. Nigmatullin, *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 7, 2, 577-585, (2016)
11. Пат. РФ 2552516, (2014)
12. Luo J.; Yao J.; Li H. The base-catalyzed aerobic oxidation of hydroquinones to benzoquinones under metal-free conditions, *Green Chemistry* 24, 3218-3224 (2022).
13. Akai N. et al. Water-assisted photo-oxidation from hydroquinone to *p*-benzoquinone in a solid Ne matrix, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 225 (2011).
14. Tabor, Daniel P.; Gómez-Bombarelli, Rafael; Tong, Liuchuan; Gordon, Roy G.; Aziz, Michael J.; Aspuru-Guzik, Alán. Mapping the frontiers of quinone stability in aqueous media: implications for organic aqueous redox flow batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7 (20), 12833-12841. DOI: 10.1039/C9TA03219C.
15. Р.М. Ахмадуллин, Д.Р. Гатиятуллин, С.И. Агаджанян, А.Г. Ахмадуллина, Н.А. Мукменева. Вестник Казан. технол. ун-та, 17, 2, 37-40, (2012)

References

1. T.A. Skotheim, J.R. Reynolds, R. John, *Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties, and Characterization*. Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007, 1009 p.
2. E.R. Blythe, D. Bloor, *Electrical Properties of Polymers*, FIZ-MATLIT, Moscow, 2008, 378 p.
3. A.M. Timonov, S.V. Vasilieva, *Soros Educational Journal*, 6, 3, 33-39, (2000).
4. U.S. Patent 2014089235, (2013).
5. R.M. Akhmadullin, D.R. Gatiyatullin, A.G. Akhmadullina, L.V. Verizhnikov, N.A. Mukmeneva, *Bulletin of Kazan Technological University*, 17, 6, 160-163, (2014).
6. T. Yamamoto, T. Kimura, *Macromolecules*, 44, 7, 2245-2252, (2011).
7. Zhang, A.-J.; He, J.; Guan, Y.; Li, Z.-Y.; Zhang, Y.-J.; Zhu, J. X. Oxidative polymerization of hydroquinone using deoxycholic acid supramolecular template. *Science China Chemistry*, 2012, 55, 830-835. <https://doi.org/10.1007/s11426-012-4504-2>
8. Stefanovskaya, N. N.; Gavrilko, I. F.; Markevich, I. N.; et al. Formation of polyconjugated systems by dehydrogenation of polymers by quinones. *Russian Chemical Bulletin*, 1967, 16, 2254-2260. <https://doi.org/10.1007/BF00913316>
9. Alsharif, M. A.; Aljuhani, M. S.; Ahmed, N. S.; Alsharif, F. M.; Al-Qatatsheh, A.; Alothman, O. Y.; Choudhary, M. I. DDQ as a versatile and easily recyclable oxidant: a systematic review. *RSC Advances*, 2021, 11, 29826-29858. <https://doi.org/10.1039/D1RA04575J>
10. R.M. Akhmadullin, D.R. Gatiyatullin, A.G. Akhmadullina, L.V. Verizhnikov, N.A. Mukmeneva, A.R. Gazizov, L.R. Tagirov, V.V. Klochkov, B.V. Yavkin, S.B. Orlinskii, T.F. Nigmatullin, *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 7, 2, 577-585, (2016).
11. Russian Patent 2552516, (2014).
12. Luo J.; Yao J.; Li H. The base-catalyzed aerobic oxidation of hydroquinones to benzoquinones under metal-free conditions, *Green Chemistry* 24, 3218-3224 (2022).
13. Akai N. et al. Water-assisted photo-oxidation from hydroquinone to *p*-benzoquinone in a solid Ne matrix, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 225 (2011).
14. Tabor, Daniel P.; Gómez-Bombarelli, Rafael; Tong, Liuchuan; Gordon, Roy G.; Aziz, Michael J.; Aspuru-Guzik, Alán. Mapping the frontiers of quinone stability in aqueous media: implications for organic aqueous redox flow batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7 (20), 12833-12841. DOI: 10.1039/C9TA03219C.
15. R.M. Akhmadullin, D.R. Gatiyatullin, S.I. Agadzhanyan, A.G. Akhmadullina, N.A. Mukmeneva, *Bulletin of Kazan Technological University*, 17, 2, 37-40, (2012).

© Э. А. Качаева - магистр, КНИТУ, Кафедра «Общей химической технологии», kachaeva.elana@gmail.com; А. М. Багавеев - бакалавр, КНИТУ, Кафедра «Химии и технологии переработки эластомеров», bagaveevartur1@gmail.com; Р. М. Ахмадуллин - канд. хим. наук, Генеральный директор, ООО НТЦ «Ахмадуллины», ahmadullins@gmail.com; Л. Ш. Хамидуллина - ведущий инженер, ООО НТЦ «Ахмадуллины», litvinova28.11@gmail.com; И. Н. Литвиноva - зав. аналитической лабораторией, ООО НТЦ «Ахмадуллины», litvinova28.11@gmail.com; С. И. Вольфсон - д-р техн. наук, КНИТУ, Кафедра «Химии и технологии переработки эластомеров», svolfson@kstu.ru; М. Р. Хузиахметов - ген. директор, ООО «Инновационное предприятие Полимерупак», 2794851@mail.ru; Ю. М. Казаков - д-р тех. наук, КНИТУ, Кафедра «Химии и технологии переработки эластомеров», pr_kazakov@corp.knrtu.ru; О. В. Стоянов - д-р тех. наук, КНИТУ, Кафедра «Технологии пластических масс», StoyanovOV@corp.knrtu.ru.

© E. A. Kachaeva – Master-student, Department of General Chemical Technology, Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, kachaeva.elana@gmail.com; A. M. Bagaveev – Bachelor-student, Department of Chemistry and Technology of Elastomer Processing (ChTEP), KNRTU, bagaveevartur1@gmail.com; R. M. Akhmadullin – PhD (Chemical Sci.), General Director, LLC STC Akhmadullins, Kazan, Russia, ahmadullins@gmail.com; L. Sh. Khamidullina – Lead Engineer, LLC STC Akhmadullins, litvinova28.11@gmail.com; S. I. Wolfson – Doctor of Sciences (Technical Sci.), the ChTEP department, KNRTU, svolfson@kstu.ru; M. R. Khuziakhmetov – General Director, Innovative Enterprise Polymerupak LLC, 2794851@mail.ru; Yu. M. Kazakov – Doctor of Sciences (Technical Sci.), the ChTEP department, KNRTU, pr_kazakov@corp.knrtu.ru; O. V. Stoyanov – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Department of Plastics Technology, KNRTU, StoyanovOV@corp.knrtu.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 01.08.25.

Дата принятия рукописи в печать – 15.08.25.

М. В. Лебедева, Н. А. Копылова, В. А. Головачева,
М. С. Ленский, О. А. Дулина, Н. А. Яштулов

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ – КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ МАКЕТОВ ХИМИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК

Ключевые слова: электродные материалы, наночастицы платина-никель, вольтамперная характеристика.

В данной работе была осуществлена разработка эффективных электродных материалов для водородно-кислородных источников энергии. Проведен синтез биметаллических наночастиц платина-никель с контролируемым соотношением металлов от 1:3 до 3:1 с использованием неионогенного ПАВ – Тритон X-100 и тетрагидробората натрия в качестве восстановителя. Коэффициент солюбилизации (ω), равный отношению воды:ПАВ, во всех экспериментах составил 1,5. Для формирования нанокомпозитных электродов было выбрано три типа носителей с различным распределением пор: углеродная ткань, углеродная бумага и пористый никель. Методом электронной микроскопии проведена оценка размеров сформированных наночастиц в составе матриц-носителей. Оценка энергетических параметров проводились на автоматизированной электронной нагрузке АКИП-1375/1Е со встроенным программным обеспечением. Осуществлена сборка наноструктурированных мембранных-электродных блоков на основе нанокомпозитных материалов для оценки параметров плотности тока, напряжения и мощности. В макетах водородно-кислородных топливных ячеек в качестве твердого полимерного электролита была использована мембрана на основе политетрафторэтилена с нанесенной катализитической дисперсией Pt(30%)/VXCR-72. Загрузка платина-никелевых катализаторов на аноде и катоде составила 0,5 мг/см². Исследования осуществлялись при комнатной температуре в течение трех минут для каждого макета с варьированием внешнего сопротивления от 9000 до 0,5 Ом. В результате проведенных испытаний было установлено, что углеродная бумага в качестве матрицы показала наименьшие параметры удельной мощности при всех соотношениях металлов (27-40 мВт/см²). Максимальную удельную мощность (67,2 мВт/см²) продемонстрировали ячейки с электродами на основе пористого никеля, модифицированных наночастицами платина:никель с соотношением 3:1.

М. В. Lebedeva, N. A. Kopylova, V. A. Golovacheva,
M. S. Lensky, O. A. Dulina, N. A. Yashtulov

DEVELOPMENT OF ELECTRODE MATERIALS WITH NANOPARTICLES OF PLATINUM METAL CATALYSTS FOR CHEMICAL CELL MODELS

Keywords: electrode materials, platinum-nickel nanoparticles, voltage characteristic.

In this work, the development of efficient electrode materials for hydrogen-oxygen energy sources was carried out. Bimetallic platinum-nickel nanoparticles with controlled metal ratios from 1:3 to 3:1 were synthesized using a nonionic surfactant, Triton X-100, and sodium tetrahydroborate as a reducing agent. Solubilization coefficient (ω), equal to the water:surfactant ratio in all experiments was 1.5. Three types of carriers with different pore distribution were selected for the nanocomposite electrodes formation: carbon fabric, carbon paper and porous nickel. The size of the formed nanoparticles in the carrier matrices composition was estimated by electron microscopy. The energy parameters were evaluated using an automated AKIP-1375/1Е electronic load with integrated software. Nanostructured membrane-electrode assemblies based on nanocomposite materials were carried out to evaluate the parameters of current density, voltage and power. In the hydrogen-oxygen fuel cell models a polytetrafluoroethylene-based membrane with a Pt(30%)/VXCR-72 catalytic dispersion was used as a solid polymer electrolyte. The loading of platinum-nickel catalysts on the anode and cathode was 0.5 mg/cm². The studies were carried out at room temperature for three minutes for each model with varying external resistance from 9,000 to 0,5 ohms. As a result of the tests, it was found that carbon paper as a matrix showed the lowest specific power parameters for all metal ratios (27-40 mW/cm²). The maximum specific power (67,2 mW/cm²) was demonstrated by cells with electrodes based on porous nickel modified with platinum:nickel nanoparticles with a 3:1 ratio.

Введение

Высокие темпы развития техногенного общества нуждаются в постоянном увеличении потребляемой энергии. Существуют значительные опасения по поводу быстрого истощения запасов ископаемого топлива и их негативного воздействия на окружающую среду. Эти проблемы подчеркивают острую необходимость поиска экологически чистых и возобновляемых источников энергии, чтобы свести к минимуму зависимость от углеводородного топлива.

К настоящему времени топливный элемент с твердым полимерным электролитом (ТЭПЭ) рассматривается как перспективная система

возобновляемой энергетики благодаря своей высокой эффективности, низкой рабочей температуре и минимальным выбросам вредных веществ [1-6]. Он активно используется в стационарных и портативных установках и в настоящее время изучается для стационарного производства электроэнергии, в промышленном и жилом секторах [7].

Продолжаются обширные исследования, направленные на углубление понимания и разработку ТЭПЭ. Основные вопросы связаны с особенностями формирования электродных материалов с низким содержанием платиновых металлов для эффективного функционирования

топливной ячейки [8-12]. В работах авторского коллектива рассматриваются методы синтеза наноструктурированных электродов и особенности создания модельных прототипов топливных ячеек совместно с их физико-химическими исследованиями [8-11].

Цель работы заключается в разработке новых электродных материалов и в оценке энергетических параметров мембранны-электродных блоков водородно-кислородных топливных ячеек на основе наноструктурированных электродов.

Экспериментальная часть

Для формирования электродных материалов химических ячеек были синтезированы биметаллические наночастицы платина-никель (Pt/Ni) с соотношением металлов 1:3, 1:1 и 3:1. Коэффициент солюбилизации ω , равный соотношению вода/ПАВ, в экспериментах составило 1.5. Синтез биметаллических наночастиц осуществлялся по авторским методикам [8-11] с использованием неионогенного ПАВ – Тритон X-100 с раствором восстановителя тетрагидробората натрия NaBH_4 (Sigma Aldrich, США).

Разработка материалов анода и катода осуществлялась на трех типах матричных подложек: пористом никеле (ПН) толщиной 0,3 мм (ILS «Metox», РФ), углеродной ткани (УТ) CeTech Wos1009 толщиной 0,32 мм (FuelCellStore, США) и углеродной бумаге (УБ) НСР030, толщиной 0,3 мм (Beijing Jinglong Special Carbon Technology Co., Китай). Размер электродных образцов для дальнейшей сборки химической ячейки составил 23*23 мм.

С целью модификации поверхности электродов были использованы технический углерод VXC72R (Cabot, США). Водно-органические растворы наночастиц платина:никель солюбилизировались в суспензия углерода. Затем полученная смесь при помощи аэробографа напылялась на поверхность матрицы. Содержание наночастиц на аноде и катоде составило не более 0,5 мг/см².

Для разделения анода и катода была использована пленка из политетрафторэтилена (ПТФЭ) толщиной 0,03 мм (PolymerMe, РФ). С целью модификации поверхности ПТФЭ в соответствии со стандартной процедурой [13] синтезировали катализатор Pt(30%)/VXCR-72 совместно с каталитической суспензией на основе перфторированной смолы Nafion® (водная дисперсия, 10 мас. % в H_2O , Sigma Aldrich, США).

Исследования структуры поверхности нанокомпозитов проводились с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Tescan Mira LMU.

Топливом и окислителем для работы химической ячейки служили водород и кислород, выделяемые портативным электролизером (Horizon, США) с твердой полимерной мембраной Fumasep FAP-РК-130 (Sigma Aldrich, США) с каталитической композицией платины (30%) на коммерческой саже VXC72R. Мерные цилиндры электролизера заполнялись дистиллированной водой. По силиконовым трубкам водород и кислород поступали во входы топливной ячейки. Питание электролизера осуществлялось при помощи лабораторного импульс-

ного блока питания 3010D-I 30V 10A (ELEMENT, Китай), подаваемое внешнее напряжение составило 2,3 В.

Испытания макетов топливных ячеек проводились на специализированной электронной нагрузке АКИП-1375/1Е (Siglent-AKIP, РФ) со встроенным программным обеспечением EasySDL. Исследования проводились комнатной температуре в течение трех минут для каждого макета при варьировании приложенного сопротивления от 9000 до 0,5 Ом.

Результаты и их обсуждение

В качестве твердого полимерного электролита в химических ячейках была использована мембрана на основе ПТФЭ (рис. 1а) с нанесенным на обе ее стороны слоем каталитической композиции состава Pt(30%)/VXCR-72 (рис. 1б).

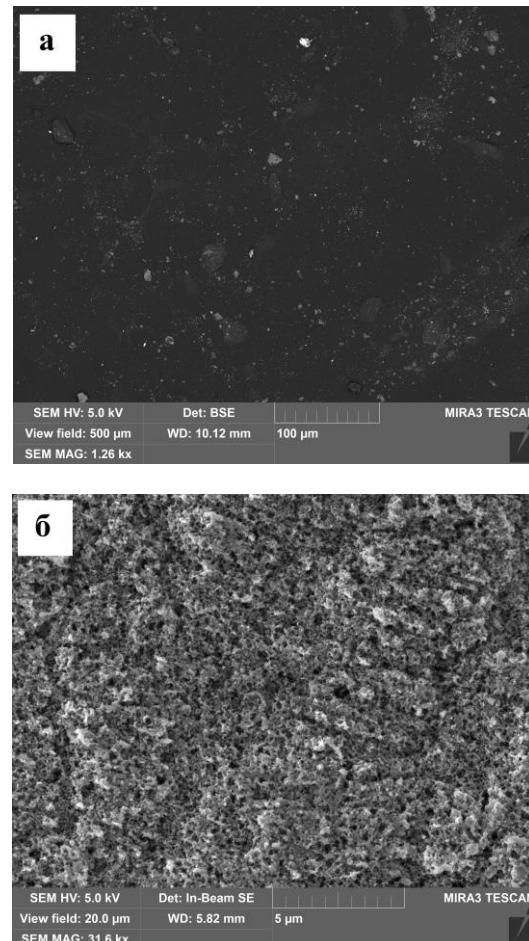


Рис. 1 – РЭМ изображения: исходной мембраны на основе ПТФЭ (а), мембранны из ПТФЭ с частицами Pt(30%)/VXCR-72 (б)

Fig. 1 – SEM images: original PTFE-based membrane (a), PTFE membrane with Pt(30%)/VXCR-72 particles (b)

Впервые в исследованиях авторского коллектива для разработки электродных материалов в качестве матрицы-носителя была выбрана углеродная бумага (УБ). На рис. 2 представлена микрофотография поверхности УБ, представляющая собой хаотично расположенные углеродные волокна.

Описание двух других используемых матриц-носителей – пористого никеля (ПН) и углеродной ткани (УТ), представлено в статье [7]. Однако в данной работе помимо модификации полимерной мембраны, также была проведена модификация трех подложек наночастицами платины-никель с контролируемым соотношением металлов, что должно было обеспечить лучшие энергетические характеристики мембранны-электродных блоков для различных портативных установок [14,15].

В таблице 1 представлены данные по размерам наночастиц в составе матриц при значении коэффициента ω (вода/ПАВ), равном 1.5 и соотношении металлов 3:1, 1:1 и 1:3.

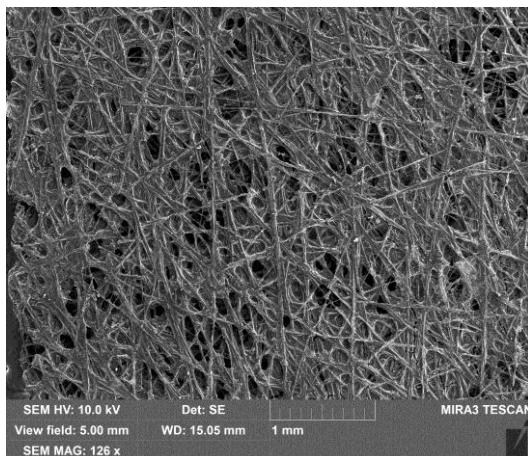


Рис. 2 – РЭМ изображение поверхности УБ
Fig. 2 – SEM image of the carbon paper surface

Как видно из данной таблицы наиболее крупные агрегаты наночастиц формируются на поверхности углеродной бумаги при минимальном содержании платины в композите. Наименьшим размером частиц характеризуются электроды на основе пористого никеля при избытке платины (3:1) в составе матрицы.

Таблица 1 - Размеры наночастиц Pt-Pd в составе матриц-носителей

Table 1 - Sizes of Pt-Pd nanoparticles in carrier matrices

| Матрица | d, нм | | |
|---------|---------|---------|----------|
| | Pt:Ni | | |
| | 3:1 | 1:1 | 1:3 |
| ПН | 3.3-4.2 | 4.4-5.9 | 6.1-7.7 |
| УТ | 4.2-5.1 | 5.3-6.7 | 7.5-8.4 |
| УБ | 4.7-6.2 | 6.9-8.0 | 8.6-10.2 |

Для исследований энергетических характеристик химических ячеек были разработаны макеты мембрально-электродных блоков на различных матрицах и при варьируемом соотношении платина:никель на аноде и катоде. Данные получены при температуре 25°C и загрузке платиновых металлов 0,5 мг/см². На рисунке 3 представлены примеры вольт- и ватт-амперных характеристик для макетов ячеек, сконструированных на трех типах подложек при содержании платины:никель, равном 3:1 (макеты № 1, № 4 и № 7).

Таблица 2 - Характеристики макетов топливных ячеек
Table 2 - Characteristics of fuel cell layouts

| № макета | Матрица | Pt:Ni | P, мВт/см ² |
|----------|---------|-------|------------------------|
| 1 | ПН | 3:1 | 67,2 |
| 2 | | 1:1 | 61,6 |
| 3 | | 1:3 | 56,3 |
| 4 | УТ | 3:1 | 54,1 |
| 5 | | 1:1 | 48,5 |
| 6 | | 1:3 | 41,1 |
| 7 | УБ | 3:1 | 39,6 |
| 8 | | 1:1 | 33,4 |
| 9 | | 1:3 | 27,2 |

Как видно из табл. 2 и рис. 3 максимальный ток составил 0,6-0,8 А в диапазоне рабочих напряжений 0,4-0,6 В. В результате проведенных испытаний максимальное значение удельной мощности, которое составило 67,2 мВт/см², продемонстрировала ячейка, собранная с электродами на основе пористого никеля при содержании Pt:Ni = 3:1 (макет № 1, *кривая 1*). Более высокие энергохарактеристики образцов на ПН можно объяснить развитой системой пор структуры никеля по сравнению с образцами на углеродной бумаге (*кривые 2, 3*).

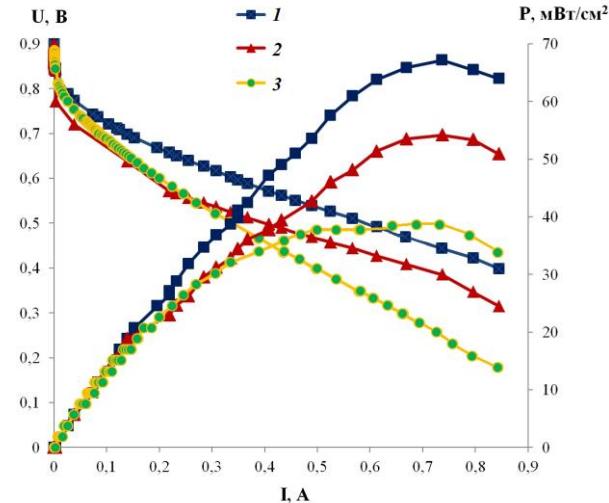


Рис. 3 – Вольт- и ватт-амперные характеристики вариантов макетов МЭБ (№ 1, № 4, № 7) при соотношении Pt:Ni = 3:1 на различных подложках: кривая 1 – ПН, кривая 2 – УТ, кривая 3 – УБ

Fig. 3 – Volt- and watt-ampere characteristics of membrane electrode assemblies layout variants (No. 1, No. 4, No. 7) at a Pt:Ni ratio of 3:1 on different substrates: curve 1 – porous nickel, curve 2 – carbon fabric, curve 3 – carbon paper

Макет № 9, сформированный на основе электродов из углеродной бумаги при соотношении Pt:Ni = 1:3 показал наименьшие энергетические характеристики (27 мВт/см²), по сравнению с аналогичными моделями № 7, 8. Данный факт, несомненно, связан как с укрупнением частиц Pt:Ni при снижении со-

держания платины в композите (таблица 1), так и вследствие более хаотичной структуры волокон, что явилось причиной образования агрегатов частиц как на поверхности, так и внутри матрицы для всех образцов на УБ.

Полученные в работе электродные материалы могут стать основой для дальнейшего конструирования источников энергии с повышенными удельными характеристиками.

Выводы

В данной работе сформированы электродные материалы для водородно-кислородных топливных ячеек на функциональных матрицах-носителях. Оценены размеры наночастиц катализаторов платина:никель с варьируемым содержанием металлов в составе нанокомпозитов. Сконструировано и исследовано девять прототипов мембранны-электродных блоков с отличным составом. Минимальную удельную мощность продемонстрировали образцы на углеродной бумаге ($27-40 \text{ мВт/см}^2$) при всех соотношениях металлов. Обнаружено, что наилучшие энергетические характеристики проявляют электродные материалы на пористом никеле, модифицированные наночастицами платина:никель при соотношении металлов 3:1 ($67,2 \text{ мВт/см}^2$). Таким образом, в работе сформированы эффективные электродные материалы для функционирования водородно-кислородных химических ячеек.

Работа выполнена в рамках государственного задания Российской Федерации № FSFZ-2023-0003.

Литература

1. A. Kumar, R.K. Gupta, *Fuel cells technology and electrode materials for a sustainable future*. Elsevier, 2024. 262 p.
2. Y. Liu, Q. Han, K. Liu, P. Pei, L. Zhang, S. Yao, H. Sun, *Fuel*, **399**, 135611 (2025).
3. Г.П. Новацкий, Д.С. Уколов, *Наукосфера*, **7-1**, 291 (2024).
4. I. Inamuddin, O. Moradi, M.I. Ahamed, *Proton exchange membrane fuel cells: electrochemical methods and computational fluid dynamics*. Wiley, 2023. 432 p.
5. S.E. Hosseini, *Fundamentals of hydrogen production and utilization in fuel cell systems*. Elsevier, 2023. 362 p.
6. L. Fan, J. Wang, D.F. Ruiz Diaz, L. Li, Y. Wang, K. Jiao, *Progress in Energy and Combustion Science*, **108**, 101220 (2025).
7. G. Singer, P. Pertl, A. Trattner, *International Journal of Hydrogen Energy*, **106**, 1158 (2025).
8. M.V. Lebedeva, V.A. Golovacheva, N.A. Kopylova, O.A. Dulina, I.V. Bakeeva, N.A. Yashulov, *Chemical Bulletin*, **7**, 4, 25 (2024).
9. A.P. Antropov, A.V. Ragutkin, M.V. Lebedeva, N.A. Yashulov, *Теплоэнергетика*, **68**, 1, 21-29 (2021).
10. A.P. Antropov, M.V. Lebedeva, A.V. Ragutkin, N.K. Zaitsev, N.A. Yashulov, *Вестник Технологического университета*, **24**, 2, 73 (2021).
11. A.P. Antropov, A.V. Ragutkin, M.V. Lebedeva, N.K. Zaitsev, N.A. Yashulov, *Башкирский химический журнал*, **28**, 3, 90 (2021).
12. G.R. Molaeimanesh, F. Torabi, *Fuel cell modeling and simulation. From microscale to macroscale*. Elsevier, 2023. 502 p.
13. V.E. Guterman, L.E. Pustovaya, A.V. Guterman, L.L. Vysochina, *Russian Journal of Electrochemistry*, **43**, 9, 1091 (2007).
14. M. Sharifishourabi, I. Dincer, A. Mohany, *Sustainable Cities and Society*, **129**, 106489 (2025).
15. Z. Hua, J. Wu, J. Tang, X. Cao, J. Xu, S. Cai, Z. Tu, *Energy Conversion and Management*, **341**, 120004 (2025).

References

1. A. Kumar, R.K. Gupta, *Fuel cells technology and electrode materials for a sustainable future*. Elsevier, 2024. 262 p.
2. Y. Liu, Q. Han, K. Liu, P. Pei, L. Zhang, S. Yao, H. Sun, *Fuel*, **399**, 135611 (2025).
3. G.P. Novatsky, D.S. Ukolov, *Naukosfera*, **7-1**, 291 (2024).
4. I. Inamuddin, O. Moradi, M.I. Ahamed, *Proton exchange membrane fuel cells: electrochemical methods and computational fluid dynamics*. Wiley, 2023. 432 p.
5. S.E. Hosseini, *Fundamentals of hydrogen production and utilization in fuel cell systems*. Elsevier, 2023. 362 p.
6. L. Fan, J. Wang, D.F. Ruiz Diaz, L. Li, Y. Wang, K. Jiao, *Progress in Energy and Combustion Science*, **108**, 101220 (2025).
7. G. Singer, P. Pertl, A. Trattner, *International Journal of Hydrogen Energy*, **106**, 1158 (2025).
8. M.V. Lebedeva, V.A. Golovacheva, N.A. Kopylova, O.A. Dulina, I.V. Bakeeva, N.A. Yashulov, *Chemical Bulletin*, **7**, 4, 25 (2024).
9. A.P. Antropov, A.V. Ragutkin, M.V. Lebedeva, N.A. Yashulov, *Thermal Power Engineering*, **68**, 1, 21-29 (2021).
10. A.P. Antropov, M.V. Lebedeva, A.V. Ragutkin, N.K. Zaitsev, N.A. Yashulov, *Herald of Technological University*, **24**, 2, 73 (2021).
11. A.P. Antropov, A.V. Ragutkin, M.V. Lebedeva, N.K. Zaitsev, N.A. Yashulov, *Bashkir Chemical Journal*, **28**, 3, 90 (2021).
12. G.R. Molaeimanesh, F. Torabi, *Fuel cell modeling and simulation. From microscale to macroscale*. Elsevier, 2023. 502 p.
13. V.E. Guterman, L.E. Pustovaya, A.V. Guterman, L.L. Vysochina, *Russian Journal of Electrochemistry*, **43**, 9, 1091 (2007).
14. M. Sharifishourabi, I. Dincer, A. Mohany, *Sustainable Cities and Society*, **129**, 106489 (2025).
15. Z. Hua, J. Wu, J. Tang, X. Cao, J. Xu, S. Cai, Z. Tu, *Energy Conversion and Management*, **341**, 120004 (2025).

© М. В. Лебедева – к.х.н., доцент кафедры Физической Химии им. Я.К. Сыркина, МИРЭА – Российский Технологический Университет (МИРЭА-РТУ), Москва, Россия, lebedeva_m@mirea.ru; Н. А. Копылова – ассистент кафедры Наноразмерных систем и поверхностных явлений (НСиПЯ) им. Войоцкого С.С., МИРЭА, natasha-kopylova@mail.ru; В. А. Головачева – старший преподаватель кафедры НСиПЯ им. Войоцкого С.С., МИРЭА-РТУ, platina09@mail.ru; М. С. Ленский – старший преподаватель кафедры Процессов и аппаратов химических технологий имени Н.И. Гельперина, МИРЭА-РТУ, lenskymc@yandex.ru; О. А. Дулина – к.х.н., доцент кафедры НСиПЯ им. Войоцкого С.С., МИРЭА-РТУ, doa1503991@yandex.ru; Н. А. Яштулов – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой НСиПЯ им. Войоцкого С.С., МИРЭА-РТУ, yashtulovna@mail.ru.

© M. V. Lebedeva – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of the Physical Chemistry Department named after Ya.K. Syrkin, MIREA – Russian Technological University (MIREA-RTU), Moscow, Russia, lebedeva_m@mirea.ru; N. F. Kopylova – Assistant of the Nanoscale Systems and Surface Phenomena (NSSP) Department named after Voyutsky S.S., MIREA-RTU, natasha-kopylova@mail.ru; V. A. Golovacheva – Senior Lecturer of the NSSP Department, MIREA-RTU, platina09@mail.ru; M. S. Lensky – Senior Lecturer of the Processes and Apparatuses of Chemical Technologies Department named after N.I. Gelperin, MIREA-RTU, lenskymc@yandex.ru; O. A. Dulina – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of the NSSP Department, MIREA-RTU, doa1503991@yandex.ru; N. A. Yashtulov – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Head of the NSSP Department, MIREA-RTU, yashtulovna@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 01.07.25.

Дата принятия рукописи в печать – 15.07.25.

А. А. Антипова, К. В. Шестаков, С. И. Лазарев

АНАЛИЗ РАСЧЕТНЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН МА-41 И МК-40 В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА (ІІІ) И НИТРАТА НИКЕЛЯ (ІІ)

Ключевые слова: ионы, ионообменные мембранны, сорбционная емкость, коэффициент равновесного распределения, искусственная нейронная сеть, прогнозирование.

В процессах ионного обмена образуется ряд регенерирующих растворов, которые необходимо очищать и концентрировать для их последующего использования в промышленных целях. Для их очистки рассматриваются возможности электродиализного процесса, где применяются ионообменные мембранны, обладающие сорбционной способностью к хлориду железа и нитрату натрия, содержащихся в водных растворах. Целью работы являлось проведение экспериментальных исследований по сорбционной емкости ионообменных мембранных МА-41 и МК-40 в водных растворах хлорида железа (ІІІ) и нитрата никеля (ІІ), имитирующих реальные технологические растворы, теоретический расчет на основе уравнения Фрейндлиха и прогнозирование соответствующих значений с помощью искусственной нейронной сети. В работе описана методика и результаты эксперимента по оценке сорбционной способности гетерогенных ионообменных мембранных МА-41 и МК-40 в водных растворах хлорида железа (ІІІ) и нитрата никеля (ІІ) различной концентрации. Полученные экспериментальные результаты по сорбционной емкости наглядно продемонстрировали различную сорбционную способность ионообменных мембранных МА-41 и МК-40 в зависимости от исследуемого раствора. В растворе $FeCl_3$ мембрана МК-40 проявляла более высокую эффективность в сорбции ионов по сравнению с МА-41. Однако, в растворе $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ наблюдалась обратная картина – сорбционная способность мембранны МА-41 по отношению к анионам NO_3^- была выше, чем у мембранны МК-40 по отношению к катионам Ni^{2+} . Расчетные значения коэффициента распределения получены с помощью уравнения, основанного на уравнении Фрейндлиха. Определены численные значения эмпирических коэффициентов для каждого вида мембранны и ионов. Отклонения теоретически рассчитанных значений в большинстве случаев не превышают 10%, что свидетельствует о высокой предсказуемости поведения мембранны в рассматриваемых средах и подтверждает корректность выбранного уравнения для описания сорбционных процессов. В то же время отклонения большей части спрогнозированных с помощью искусственной нейронной сети значений от соответствующих экспериментально полученных данных находятся в пределах 15%, что позволяет сделать вывод об относительно приемлемой точности. Однако, все же необходима дальнейшая оптимизация архитектуры искусственной нейронной сети для получения более точных спрогнозированных данных для аналогичных экспериментальных сред.

A. A. Antipova, K. V. Shestakov, S. I. Lazarev

ANALYSIS OF CALCULATED AND EXPERIMENTAL DATA ON THE SORPTION CAPACITY OF ION EXCHANGE MEMBRANES MA-41 AND MK-40 IN AQUEOUS SOLUTIONS OF FERRIC CHLORIDE (ІІІ) AND NICKEL (ІІ) NITRATE

Keywords: ions, ion exchange membranes, sorption capacity, equilibrium distribution coefficient, artificial neural network, forecasting.

In the processes of ion exchange, a number of regenerating solutions are formed, which must be purified and concentrated for their subsequent use for industrial purposes. For their purification, the possibilities of an electrodialysis process are being considered, where ion exchange membranes with sorption capacity to ferric chloride and sodium nitrate contained in aqueous solutions are used. The aim of the work was to conduct experimental studies on the sorption capacity of MA-41 and MK-40 ion exchange membranes in aqueous solutions of ferric (ІІІ) chloride and nickel (ІІ) nitrate, simulating real process solutions, theoretical calculation based on the Freundlich equation and prediction of the corresponding values using an artificial neural network. The paper describes the methodology and results of an experiment to evaluate the sorption capacity of heterogeneous ion-exchange membranes MA-41 and MK-40 in aqueous solutions of iron (ІІІ) chloride and nickel (ІІ) nitrate of various concentrations. The experimental results obtained on the sorption capacity clearly demonstrated the different sorption capacity of the MA-41 and MK-40 ion exchange membranes, depending on the solution under study. In $FeCl_3$ solution, the MK-40 membrane showed higher efficiency in ion sorption compared to MA-41. However, the reverse pattern was observed in the $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ solution: the sorption capacity of the MA-41 membrane with respect to NO_3^- anions was higher than that of the MK-40 membrane with respect to Ni^{2+} cations. The calculated values of the distribution coefficient were obtained using an equation based on the Freundlich equation, and numerical values of empirical coefficients for each type of membrane and ion were determined. Deviations of theoretically calculated values in most cases do not exceed 10%, which indicates a high predictability of membrane behavior in the media under consideration and confirms the correctness of the chosen equation for describing sorption processes.

Введение

Электромембранные методы очистки в настоящее время популярны и эффективны из-за малой энерго- и материалоемкости. Они находят широкое примене-

ние в различных отраслях промышленности благодаря экологической безопасности и способности разделять вещества на молекулярном уровне. Эти процессы объединяют мембранный фильтрацию с электрохимическими методами для удаления загрязняющих веществ из сточных вод [1-3]. В промышленных

условиях электромембранные методы применяются для повышения качества очищаемого водного раствора, используемого в различных технологических процессах [4]. В работе [5] авторы описывают применение электродиализа и электродеионизации для очистки технической воды на предприятиях ТЭС. Здесь основное внимание уделено перспективным ресурсосберегающим технологиям с последующей промышленной степенью внедрения по разработке при очистке природных вод и получению особо чистой воды комбинированными методами. Рассматривается утилизация минерализованных водных растворов промышленных предприятий и предприятий энергетики (диффузионный диализ, блочный электродиализ), энерго- и ресурсосберегающий электросинтез в виде получения кислот и щелочей из растворов солей (биполярный электродиализ).

Авторы работы [6] проанализировали существующие технологии очистки и подготовки пластовых вод, образующихся при добыче нефти и газа, выделив наиболее инновационные подходы. Ими исследована возможность использования очищенных пластовых вод в качестве технологического резерва для повышения эффективности разработки месторождений. В результате, было установлено, что применение физико-химических методов анализа и математического моделирования является перспективным направлением для улучшения электромембранных технологий очистки пластовых вод. В свою очередь, в другом исследовании [7] авторы предложили альтернативный подход к повышению эффективности производства сахара, опираясь на новые электромембранные технологии, которые могут дополнять или частично заменять традиционные этапы технологической схемы. Одним из наиболее перспективных методов обработки продуктов переработки сахарной свеклы для повышения эффективности является электродиализ. Основной целью их работы было исследование того, как электромембранный обработка диффузионного сока с различным уровнем очистки влияет на эффективность переработки сахарной свеклы.

В выше рассмотренных электромембранных методах очистки технологических растворов и сточных вод необходимым элементом процесса, являются полимерные мембранны, в частности, ионообменные. Их эффективность зависит от множества факторов, включая кинетические, структурные и электрохимические характеристики. Одной из важных характеристик массопереноса влияющей на кинетику транспорта веществ через мембрану является сорбционная емкость. Она зависит от нескольких факторов, включая концентрацию растворенного вещества и условия проведения процесса, такие как температура или наличие других веществ (многокомпонентность). Следует также отметить, что природные алюмосиликаты, используемые в качестве основы для стабилизации структуры мембран, оказывают влияние на сорбционную способность полимерных мембран [8]. Изменения в сорбционной емкости мембран также могут быть вызваны как физико-химическими механизмами взаимодействия, так и конформационными изменениями в структуре мембран [9]. Кроме того, природа мембранныго материала, геометрическая

форма поверхности и способ изготовления могут определять сорбционную способность мембран и оказывать влияние на поглощение и удерживание различных растворенных веществ.

В настоящее время сорбционная емкость мембран является предметом активных исследований, направленных на разработку новых материалов и технологий для повышения их эффективности [10-11]. Современные методики и экспериментальные подходы позволяют более точно измерять сорбционную емкость и оценивать влияние различных факторов на ее изменение. Например, в работе 12 авторам удалось детально изучить сорбционную емкость хитозанов, растворимых в кислотах, в отношении бычьего сывороточного альбумина. Результаты показали, что оптимальное время сорбции для белка на среднемолекулярном хитозане составило 4 часа, в то время как для высокомолекулярного хитозана этот временной промежуток увеличивается до 5 часов. При этом максимальная степень сорбции белка на среднемолекулярной матрице составила 28,5 мг на 1 г сорбента, а для высокомолекулярного хитозана этот показатель оказался почти идентичным и равен 28,6 мг/г. Полученные данные подчеркивают высокую сорбционную способность обоих типов хитозанов по отношению к бычьему сывороточному альбумину. В работе также обсуждаются возможные механизмы сорбции, включая взаимодействие белковой макромолекулы с хитозаном, что открывает новые горизонты для более глубокого понимания процессов, происходящих на молекулярном уровне.

В научной статье [13] представлено комплексное исследование, посвященное изучению сорбционной способности ряда природных минералов (гематит, магнетит, пирит, глауконит и ильменит) по отношению к неорганическим ионам, загрязняющим водные растворы. Целью работы являлась оценка перспектив использования этих минералов в качестве доступных и экологически безопасных сорбентов для очистки воды. В рамках исследования были тщательно определены ключевые физико-химические характеристики каждого минерального сорбента, включая величину удельной поверхности и удельный объем пор, так как эти параметры напрямую влияют на сорбционную емкость материала и его способность к захвату ионов из раствора. На основе анализа эффективности сорбции различных неорганических ионов, авторы выделили пирит и глауконит как наиболее перспективные сорбенты. Для этих двух минералов были экспериментально получены изотермы сорбции ионов никеля, мышьяка и шестивалентного хрома, которые затем были успешно описаны с использованием уравнения Лэнгмюра. Это позволило рассчитать максимальную сорбционную емкость каждого минерала для каждого из исследуемых ионов. С целью повышения сорбционной емкости пирита и глауконита, авторы применили метод модификации поверхности с использованием оксогидроксида алюминия. Такая модификация потенциально увеличивает количество активных центров на поверхности минерала и, следовательно, улучшает его сорбционные свойства. На основании полученных

экспериментальных данных и теоретического анализа, авторы статьи пришли к выводу о перспективности использования как исходных природных минералов (пирит и глауконит), так и их модифицированных аналогов для эффективного извлечения ионов Ni^{2+} , As^{5+} и Cr^{6+} из водных растворов.

В работе [14] авторами представлены возможности сравнения эффективности биополимерных сорбентов в отношении металлов на модельных растворах на основе молочной сыворотки.

Авторами статьи [15] предложено дополнение классификации сорбентов новыми признаками «по показателю рабочих температур применения», «по преимущественному способу регенерации и утилизации» и «по степени утилизации». Приводится исследование нефтеемкости сорбента.

В статье [16] авторами даны результаты исследований динамической и стратегической сорбционной емкости (нефтеемкости), водопоглощения, плавучести сорбентов из американских и местных материалов, промышленных отходов, которые могут быть использованы для поглощения нефтепродуктов. Описаны предлагаемые автором легко сооружаемые из местных материалов малой стоимости траншейные очистные сооружения.

Автором работы [17] представлены результаты экспериментального исследования сорбционной и электросорбционной емкости слабоионизированных нанофильтрационных мембран типов ОПМН-П и ОПМН-К. Целью исследования являлось изучение поведения этих мембран в процессе разделения технологических растворов, содержащих ионы тяжелых металлов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} . Для определения сорбционной способности мембран применялись стандартные методы, а для исследования электросорбционной емкости разработали оригинальную методику. Была спроектирована и создана экспериментальная ячейка, позволяющая проводить измерения электросорбционной емкости мембран в контролируемых условиях. Описана структура и принцип работы данной ячейки. В итоге в ходе экспериментов были получены данные о сорбционной и электросорбционной емкости нанофильтрационных мембран ОПМН-П и ОПМН-К. Особое внимание уделено изучению зависимости этих характеристик от концентрации ионов тяжелых металлов в исследуемом растворе. Полученные результаты позволяют оценить эффективность использования данных мембран для извлечения и концентрирования ионов тяжелых металлов из промышленных стоков и технологических растворов, а также определить оптимальные параметры процесса разделения для достижения максимальной эффективности и селективности. Обсуждаются потенциальные преимущества и ограничения применения данных мембран в промышленных процессах очистки и разделения. Представлены концентрационные зависимости коэффициента распределения, которые для всех видов исследуемых ионов с ростом их концентрации в растворе снижаются. Это объясняется заполнением объема пор сорбированным веществом, за счет чего поры значительно уменьша-

ются. Наиболее малые поры могут целиком заполняться адсорбированными молекулами, и, как следствие, быть «заблокированными» для переноса воды.

В работе [18] представлено комплексное исследование сорбционных свойств полимерных обратноосмотических мембран МГА-95П, ESPA и ОПМ-К по отношению к растворам сульфатов металлов (олова, кальция, железа (II) и магния). Исследование включало в себя как экспериментальные измерения, так и теоретическое моделирование процессов сорбции. В ходе экспериментов были изучены сорбционные характеристики мембран при различных исходных концентрациях растворов и температурах, что позволило оценить влияние этих параметров на процесс поглощения солей мембранами. На основе полученных экспериментальных данных был определен потенциал поля поверхностных сил для каждой из исследованных мембран и растворов, который является ключевым параметром для понимания механизмов взаимодействия между мембраной и растворенными веществами и отражает силы, действующие на границе раздела фаз, определяя интенсивность сорбции. Кроме того, авторами была предложена расчетная формула, основанная на экспериментальных данных и теоретических представлениях, позволяющая прогнозировать концентрацию сорбированного вещества в мембране в зависимости от концентрации и температуры исходного раствора.

В статье [19] представлены результаты экспериментов, посвященных изучению влияния температуры и концентрации раствора сульфата натрия на уровень растворенного вещества в полимерных мембранах типов ОПМ-К, ESPA и МГА-95. Исследования проводились с изменением концентраций сульфата натрия в исходном растворе от $0,5 \text{ кг}/\text{м}^3$ до $5 \text{ кг}/\text{м}^3$ при различных температурах: 20, 30, 40 и 50°C . В ходе экспериментов было установлено, что как концентрация исходного раствора, так и температура оказывают значительное влияние на содержание растворенного вещества в мембранным материале. С увеличением температуры наблюдается увеличение диффузионной активности частиц, что обеспечивает более высокую способность мембраны к адсорбции растворенных веществ. Аналогично, рост концентрации сульфата натрия в растворе приводит к повышению его уровня в мембране.

На основании проведенного литературного обзора по оценке разделительной способности и влияния на нее сорбционной емкости, следует отметить, что при прогнозировании массопереносных свойств полимерных мембран необходимо учитывать сорбционную емкость, которая обычно определяется экспериментальным путем. Поэтому целью работы являлось проведение экспериментальных исследований по сорбционной емкости ионообменных мембран МА-41 и МК-40 в водных растворах хлорида железа (III) и нитрата никеля (II), имитирующих реальные технологические растворы, теоретический расчет на основе уравнения Фрейндлиха и прогнозирование соответствующих значений с помощью искусственной нейронной сети (ИНС).

Эксперименты и расчеты

В качестве объектов исследования использовали гетерогенные ионообменные мембранны МА-41 и МК-40 отечественного производства, наиболее применяемые в промышленной практике. Структура данных состоит из двух основных компонентов – полимерной матрицы, обеспечивающей механическую прочность и структуру мембранны, и частиц ионообменной смолы, которые смолы диспергированы в полимерной матрице и отвечают за селективный перенос ионов. Это отличает их от гомогенных мембранны, где ионообменные группы химически присоединены к полимерной основе. Краткие характеристики используемых для исследования мембранны представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Характеристики мембранны

Table 1 – Membrane characteristics

| Марка мембранны | Толщина, мм | Ионная группа | Ионная форма –противоион | Инертное связующее | Армирующая ткань |
|-----------------|-----------------|---------------------|--------------------------|--------------------|------------------|
| МА-41 | от 0,30 до 0,50 | N(CH ₃) | Cl ⁻ | Полиэтилен | Полиамидная |
| МК-40 | | SO ₃ H | Na ⁺ | | |

Экспериментально сорбционную емкость мембранны находили путем определения равновесного коэффициента распределения в виде соотношения концентрации целевых ионов в мемbrane и в исходном растворе [20]:

$$K_p = C_m / C_{\text{исх}}, \quad (1)$$

где C_m – концентрация целевых ионов в мемbrane, моль/л; $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация целевых ионов в мемbrane, моль/л;

Для теоретического расчета коэффициента равновесного распределения было использовано аппроксимационное уравнение на основе уравнения Фрейндлиха [21]:

$$K_p = \frac{b \cdot C_{\text{исх}}^n \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^m}{C_{\text{исх}}}, \quad (2)$$

где b, n, m – эмпирические коэффициенты, T_0 – нормальная температура, равная 293 К, T – температура раствора, К.

Для прогнозирования коэффициента распределения ионообменных мембранны на языке программирования Python с применением библиотеки Keras была разработана ИНС. Ее архитектура состояла из входного, скрытого и выходного слоя. Скрытый слой содержал пять нейронов. Функция активации нейронов – Elu, функция ошибок – MSE, метод обучения – Train on batch, оптимизатор – Adam.

Результаты исследований и их анализ

Основные результаты исследований представлены на рис. 1 и 2 в виде зависимостей коэффициента распределения ионообменных мембранны МА-41 и МК-40 от исходной концентрации растворов FeCl₃, Ni(NO₃)₂·6H₂O. Анализ полученных данных позволил установить, что при увеличении концентрации ионов в растворе сорбционная емкость ионообменной мембранны значительно возрастает. Это явление характерно для обеих исследованных мембранны и проявляется при сорбции ионов всех типов, независимо от их

Исследование сорбционной емкости выбранных мембранны было проведено с применением метода переменных концентраций. Для этого использовались электролиты на основе солей FeCl₃ и Ni(NO₃)₂·6H₂O с исходной концентрацией от 8,95·10⁻⁴ до 35,80·10⁻⁴ моль/л и от 8,52·10⁻⁴ до 34,10·10⁻⁴ моль/л соответственно. Такая концентрация солей выбрана для того, чтобы исходная концентрация $C_{\text{исх}}$ катионов Ni²⁺ и Fe³⁺ в серии растворов была в пределах от 50 до 200 мг/л с шагом в 50 мг/л. Квадратные образцы мембранны размером 6 на 6 мм помещались в контейнеры с растворами объемом 100 мл на двое суток, после чего повторно измерялась концентрация растворов, уровень pH и электропроводность.

зарядов и размеров. Такое поведение можно объяснить увеличением количества доступных ионов в растворе, которые могут вступать в обменные реакции с функциональными группами мембранны. Более высокая концентрация ионов создает значительный градиент концентрации между раствором и поверхностью мембранны, что стимулирует более интенсивный перенос ионов внутрь мембранны. Кроме того, рост сорбционной емкости может быть связан с тем, что при повышенной концентрации происходит эффективное заполнение активных центров мембранны, а также возможно образование ионных пар и комплексов, способствующих лучшему удержанию ионов. Это положительно сказывается на эффективности процессов очистки в различных промышленных и лабораторных применениях.

В растворе FeCl₃ (рис. 1) в плане сорбционной способности себя лучше проявляет мембрана МК-40, которая демонстрирует высокую эффективность в поглощении и сорбции катионов Fe³⁺. Это связано с ее специфической структурой и функциональными группами, которые лучше подходят для связывания с положительно заряженными ионами. Минимальное значение коэффициента равновесного распределения K_p составило 0,254, а наибольшее – 0,356.

В то же время, мембрана МА-41 показала значительно меньшую сорбционную способность в отношении анионов Cl⁻. Значения K_p зафиксированы в пределах от 0,040 до 0,120. Интересно отметить, что отклонения теоретически рассчитанных значений (табл. 2) по уравнению (2) от экспериментально найденных в большинстве случаев не превышали 10%. По сравнению с теоретическим расчетом прогнозирование с помощью ИНС дало переменные результаты. Для мембранны МК-40 прогнозирование было более точным – отклонения от экспериментальных данных были менее 8%. Для мембранны МА-41 аналогичный показатель составил 14%.

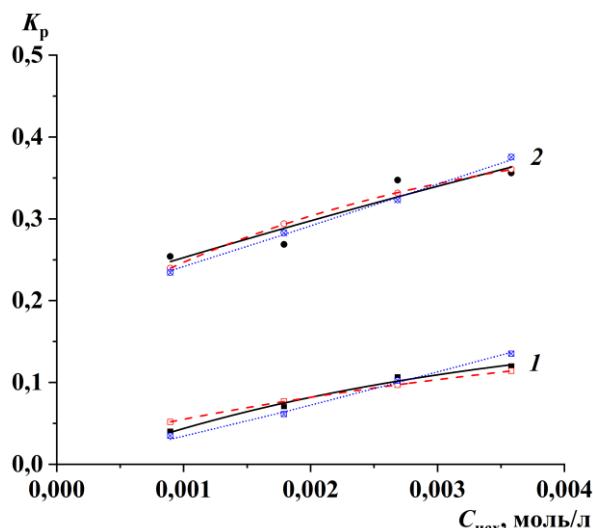


Рис. 1 – Зависимости экспериментальных (сплошная), теоретически рассчитанных (пунктир) и спрогнозированных ИНС (точки) значений коэффициента распределения ионообменных мембран от исходной концентрации раствора FeCl_3 : 1 – для мембранны MA-41 по Cl^- , 2 – для мембранны MK-40 по Fe^{3+}

Fig. 1 – Dependences of experimental (solid), theoretically calculated (dashed) and ANN predicted (dotted) values of the equilibrium distribution coefficient of ion exchange membranes MA-41 and MK-40 on the initial concentration of the FeCl_3 solution: 1 – for membrane MA-41 in relation to Cl^- , 2 – for membrane MK-40 in relation to Fe^{3+}

Анализ данных для раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2) позволил установить, что здесь наблюдались противоположные по сравнению с предыдущим раствором результаты. Сорбционная способность мембранны MA-41 по отношению к анионам NO_3^- была выше, чем у MK-40 по отношению к катионам Ni^{2+} . Коэффициент равновесного распределения K_p варьировался в пределах 0,028-0,386 для мембранны MA-41, что указывает на её высокую эффективность при сорбции ани-

онов NO_3^- по сравнению с MK-40, для которой значения K_p по катионам Ni^{2+} зафиксированы в диапазоне 0,087-0,153. Из этого можно сделать вывод о значительно меньшей сорбционной способности мембранны MK-40 применительно к данной системе. Эти результаты могут быть объяснены различиями в структуре и составе мембранны, влияющих на их взаимодействие с различными ионами.

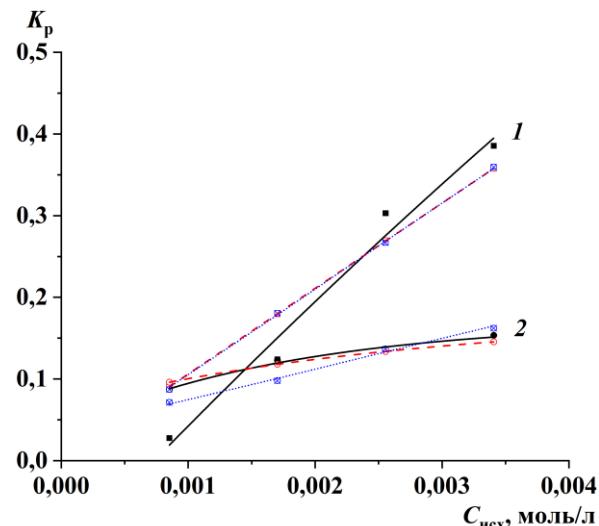


Рис. 2 – Зависимости экспериментальных (сплошная), теоретически рассчитанных (пунктир) и спрогнозированных ИНС (точки) значений коэффициента распределения ионообменных мембранны MA-41 и MK-40 от исходной концентрации раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 1 – для мембранны MA-41 по NO_3^- , 2 – для мембранны MK-40 по Ni^{2+}

Fig. 2 – Dependences of experimental (solid), theoretically calculated (dashed) and ANN predicted (dotted) values of the equilibrium distribution coefficient of ion exchange membranes MA-41 and MK-40 on the initial concentration of the $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution: 1 – for membrane MA-41 in relation to NO_3^- , 2 – for membrane MK-40 in relation to Ni^{2+}

Таблица 2 – Значения эмпирических коэффициентов формулы (2) для растворов, содержащих FeCl_3 и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Table 2 – Values of empirical coefficients of the formula (2) for solutions containing FeCl_3 and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

| Мембрана | Ион | $C_{\text{исх}}, \text{моль/л}$ | $T, \text{К}$ | b | n | m | $K_p^{\text{расч}}$ | $K_p^{\text{эксп}}$ |
|----------|------------------|---------------------------------|---------------|--------|-------|--------|---------------------|---------------------|
| MK-40 | Fe^{3+} | $8,95 \cdot 10^{-4}$ | 295 | 1,90 | 1,295 | 0,100 | 0,239 | 0,254 |
| | | $17,90 \cdot 10^{-4}$ | | | | | 0,294 | 0,269 |
| | | $26,90 \cdot 10^{-4}$ | | | | | 0,331 | 0,347 |
| | | $35,80 \cdot 10^{-4}$ | | | | | 0,360 | 0,356 |
| MA-41 | Cl^- | $8,95 \cdot 10^{-4}$ | 295 | 2,83 | 1,570 | 0,100 | 0,052 | 0,040 |
| | | $17,90 \cdot 10^{-4}$ | | | | | 0,077 | 0,071 |
| | | $26,90 \cdot 10^{-4}$ | | | | | 0,097 | 0,107 |
| | | $35,80 \cdot 10^{-4}$ | | | | | 0,114 | 0,120 |
| MK-40 | Ni^{2+} | $8,52 \cdot 10^{-4}$ | 295 | 0,80 | 1,300 | 0,001 | 0,096 | 0,087 |
| | | $17,00 \cdot 10^{-4}$ | | | | | 0,118 | 0,123 |
| | | $25,60 \cdot 10^{-4}$ | | | | | 0,134 | 0,135 |
| | | $34,10 \cdot 10^{-4}$ | | | | | 0,146 | 0,153 |
| MA-41 | NO_3^- | $8,52 \cdot 10^{-4}$ | 295 | 112,00 | 1,990 | 18,000 | 0,091 | 0,028 |
| | | $17,00 \cdot 10^{-4}$ | | | | | 0,180 | 0,124 |
| | | $25,60 \cdot 10^{-4}$ | | | | | 0,269 | 0,303 |
| | | $34,10 \cdot 10^{-4}$ | | | | | 0,358 | 0,386 |

Отклонения теоретически рассчитанных значений (табл. 2) в большинстве случаев также не превышают 10%, как и при использовании раствора FeCl_3 . Это в совокупности с предыдущими результатами свидетельствует о высокой предсказуемости поведения мембран в рассматриваемых средах и подтверждает корректность выбранного уравнения для описания сорбционных процессов. Прогнозирование значений коэффициента равновесного распределения мембран при использовании раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ было менее точным, если сравнивать данные результаты с теми, что были получены ранее для раствора FeCl_3 . Различия между большинством спрогнозированных значений и соответствующими экспериментально полученными данными для обеих мембран не превышают 15%. Это свидетельствует о том, что прогнозирование с помощью ИНС находится в приемлемых пределах точности и согласуются с результатами, полученными в ходе экспериментов.

Заключение

Исследование сорбционной способности ионообменных мембран МА-41 и МК-40 в водных растворах хлорида железа (III) и нитрата никеля (II) позволило сделать следующие выводы:

1. Экспериментальные данные наглядно продемонстрировали различную сорбционную способность ионообменных мембран МА-41 и МК-40 в зависимости от исследуемого раствора. В растворе FeCl_3 мембрана МК-40 проявляла более высокую эффективность в сорбции ионов по сравнению с МА-41. Однако, в растворе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ наблюдалась обратное явление – сорбционная способность мембранны МА-41 по отношению анионам NO_3^- была выше, чем у мембранны МК-40 по отношению к катионам Ni^{2+} .

2. Получены расчетные данные по изменению коэффициента распределения в мембранных МА-41 и МК-40 в водных растворах хлорида железа (III) и нитрата никеля (II) в зависимости от концентрации. Расчетные значения данного коэффициента получены с помощью уравнения, основанного на уравнении Фрейндлиха. Также определены численные значения эмпирических коэффициентов для каждого вида мембран и ионов. Отклонения теоретически рассчитанных значений в большинстве случаев не превышают 10%, что свидетельствует о высокой предсказуемости поведения мембран в рассматриваемых средах и подтверждает корректность выбранного уравнения для описания сорбционных процессов. Это расширяет перспективы для дальнейшего использования электродиализных технологий в области очистки и концентрирования технологических растворов и сточных вод.

3. В отдельных случаях прогнозирование значений коэффициента равновесного распределения в мембранных МА-41 и МК-40 с помощью ИНС позволяет добиться удовлетворительных результатов. Отклонения большей части спрогнозированных значений от соответствующих экспериментально полученных данных находятся в пределах 15%. Однако, при этом все же необходима дальнейшая оптимизация архи-

тектуры ИНС для получения более точных спрогнозированных данных для аналогичных экспериментальных сред.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках проекта «Теоретические и экспериментальные исследования электрокинетических и структурных характеристик полимерных мембран посредством применения искусственных нейронных сетей в процессах электромембранный очистки промышленных растворов, содержащих ионы металлов» (FEMU-2024-0011).

Литература

1. K. Mitko, M. Turek *Innovations in electromembrane processes. Copernican Letters*, **6**, 34-40 (2015) DOI: 10.12775/CL.2015.005.
2. С. С. Кругликов, *Мембранные технологии*, **6**, 3, 305-312 (2016). DOI: 10.1134/S2218117216030044.
3. N. P. Berezina, N. A. Kononenko, O. A. Dyominina, N. P. Gnisin, *Advances in Colloid and Interface Science*, **139**, 1-2, 3-28 (2008). DOI: 10.1016/j.cis.2008.01.002.
4. Д. Н. Коновалов, С. И. Лазарев, С. В. Ковалев, П. Луя, Е. И. Горелова, О. А. Ковалева, М. И. Михайлин, А. А. Левин, *Вестник Тамбовского государственного технического университета*, **26**, 2, 270-283 (2020). DOI: 10.17277/vestnik.2020.02.pp.270-283.
5. А. А. Филимонова, *Мембранные технологии*, **10**, 4, 237-248 (2020). DOI: 10.1134/S2218117220040045.
6. О.В. Савенок, Л.В. Поварова, Д.А. Березовский, *Экология и промышленность России*, **23**, 3, 66-71 (2019). DOI: 10.18412/1816-0395-2019-3-66-71.
7. О.К. Никулина, О.В. Колоскова, М.Р. Яковleva, О.В. Дымар, *Пищевая промышленность: наука и технологии*, **14**, 3, 51-61 (2021). DOI: 10.47612/2073-4794-2021-14-3(53)-51-61.
8. Е. В. Кокоулова, Р. Н. Лихтенштейн, *Вестник Санкт-Петербургского университета. Физика и химия*, **2**, 114-120 (2007).
9. О.В. Башарина, В.Г. Артюхов, *Сорбционные и хроматографические процессы*, **19**, 5, 606-617 (2019). DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/1176>.
10. И. И. Кузьмин, Т. Х. Чыонг, Я. И. Симакина, А.В. Михайлова, Ю.И. Фабелинский, *Тонкие химические технологии*, **14**, 2, 78-86 (2019). DOI: 10.32362/2410-6593-2018-14-2-78-86.
11. Г. М. Киясова, В. А. Ломакина, О. А. Абоносимов, Ю. Т. Селиванов, Н. В. Шель, К. В. Брянкин, *Вестник Тамбовского государственного технического университета*, **30**, 4, 670-680 (2024). DOI: 10.17277/vestnik.2024.04. pp.670-680.
12. В. А. Королева, М. Г. Холявка, С. М. Сазыкина С. С. Ольшанникова, В. Г. Артюхов, *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*, **4**, 85-89 (2015).
13. Д.В. Мартемьянов, А.И. Галанов, Т.А. Юрмазова, *Фундаментальные исследования*, **8**, 3, 666-670 (2013).
14. Ю. А. Тунакова, Р. А. Файзуллина, Ю. А. Шмакова, *Вестник Казанского технологического университета*, **5**, 57-61 (2011).
15. М. М. Гареев, А. В. Зинатшина, А. Р. Бахтизина, *Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья*, **4**, 59-62 (2016).
16. В. С. Завьялов, *Экология и промышленность России*, **8**, 7-9 (2006).
17. И. В. Хорохорина, *Вестник Технологического университета*, **23**, 3, 67-70 (2020).

18. В. Л. Головашин, С. В. Ковалев, К. С. Лазарев, П. А. Чепеняк, *Сорбционные и хроматографические процессы*, **10**, 2, 201-207 (2010).
19. С. И. Лазарев, Г. С. Кормильцин, В. В. Мамонтов, С. В. Ковалев, *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*, **49**, 8, 100-102 (2006).
20. С. И. Лазарев, А. А. Левин, К. В. Шестаков, *Вестник Технологического университета*, **21**, 6, 97-100 (2018).
21. В. Ю. Богомолов, С. И. Лазарев, К. К. Полянский, А. Е. Стрельников, *Сорбционные и хроматографические процессы*, **18**, 1, 104-110 (2018). DOI: 10.17308/sorpchrom.2018.18/470.

References

1. K. Mitko, M. Turek *Innovations in electromembrane processes. Copernican Letters*, **6**, 34-40 (2015) DOI: 10.12775/CL.2015.005.
2. S. S. Kruglikov, *Membranes and membrane technologies*, **6**, 3, 305-312 (2016). DOI: 10.1134/S2218117216030044.
3. N. P. Berezina, N. A. Kononenko, O. A. Dyomina, N. P. Gnutin, *Advances in Colloid and Interface Science*, **139**, 1-2, 3-28 (2008). DOI: 10.1016/j.cis.2008.01.002.
4. D. N. Konovalov, S. I. Lazarev, S. V. Kovalev, P. Lua, E. I. Gorelova, O. A. Kovaleva, M. I. Mikhailin, A. A. Levin, *Bulletin of Tambov State Technical University*, **26**, 2, 270-283 (2020). DOI: 10.17277/vestnik.2020.02.pp.270-283.
5. A. A. Filimonova, *Membranes and membrane technologies*, **10**, 4, 237-248 (2020). DOI: 10.1134/S2218117220040045.
6. O.V. Savenok, L.V. Povarova, D.A. Berezovsky, *Ecology and Industry of Russia*, **23**, 3, 66-71 (2019). DOI: 10.18412/1816-0395-2019-3-66-71.
7. O.K. Nikulina, O.V. Koloskova, M.R. Yakovleva, O.V. Dymar, *Food industry: science and technology*, **14**, 3, 51-61 (2021). DOI: [https://doi.org/10.47612/2073-4794-2021-14-3\(53\)-51-61](https://doi.org/10.47612/2073-4794-2021-14-3(53)-51-61).
8. E. V. Kokoulina, R. N. Lichtenhaller, *Bulletin of St. Petersburg University. Physics and Chemistry*, **2**, 114-120 (2007).
9. O.V. Basharina, V.G. Artyukhov, *Sorption and chromatographic processes*, **19**, 5, 606-617 (2019). DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/1176>.
10. I.I. Kuzmin, T. H. Truong, Ya. I. Simakina, A.V. Mikhailova, Yu.I. Fabelinsky, *Fine chemical technologies*, **14**, 2, 78-86 (2019). DOI: 10.32362/2410-6593-2018-14-2-78-86.
11. G. M. Kiyasova, V. A. Lomakina, O. A. Abonosimov, Yu. T. Selivanov, N. V. Shel, K. V. Bryankin, *Bulletin of Tambov State Technical University*, **30**, 4, 670-680 (2024). DOI: 10.17277/vestnik.2024.04.pp.670-680.
12. V. A. Koroleva, M. G. Kholayavka, S. M. Sazykina, S. S. Olshannikova, V. G. Artyukhov, *Bulletin of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, **4**, 85-89 (2015).
13. D.V. Martemyanov, A.I. Galanov, T.A. Yurmazova, *Fundamental research*, **8**, 3, 666-670 (2013).
14. Yu. A. Tunakova, R. A. Fayzullina, Yu. A. Shmakova, *Bulletin of Kazan Technological University*, **5**, 57-61 (2011).
15. M. M. Gareev, A.V. Zinatshina, A. R. Bakhtizina, *Transport and storage of petroleum products and hydrocarbon raw materials*, **4**, 59-62 (2016).
16. V. S. Zavyalov, *Ecology and Industry of Russia*, **8**, 7-9 (2006).
17. I.V. Khorokhorina, *Bulletin of the Technological University*, **23**, 3, 67-70 (2020).
18. V. L. Golovashin, S. V. Kovalev, K. S. Lazarev, P. A. Chepenyak, *Sorption and chromatographic processes*, **10**, 2, 201-207 (2010).
19. S. I. Lazarev, G. S. Kormiltsin, V. V. Mamontov, S. V. Kovalev, *Izvestia of Higher Educational Institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology*, **49**, 8, 100-102 (2006).
20. S. I. Lazarev, A. A. Levin, K. V. Shestakov, *Bulletin of the Technological University*, **21**, 6, 97-100 (2018).
21. V. Y. Bogomolov, S. I. Lazarev, K. K. Polyansky, A. E. Strelnikov, *Sorption and chromatographic processes*, **18**, 1, 104-110 (2018). DOI: 10.17308/sorpchrom.2018.18/470.

© А. А. Антилова – аспирант кафедры «Механика и инженерная графика» (МИГ), Тамбовский государственный технический университет (ТГТУ), Тамбов, Россия, ainolgon@yandex.ru; К. В. Шестаков – д.т.н., доцент кафедры МИШГ, ТГТУ, kostyanshestakov@mail.ru; С. И. Лазарев – д.т.н., проф., зав. кафедрой МИГ, ТГТУ, sergey.lazarev.1962@mail.ru.

© А. А. Antipova – PhD-student, Department of Mechanics and Engineering Graphics (MEG), Tambov State Technical University (TSTU), Tambov, Russia, ainolgon@yandex.ru; К. В. Shestakov – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Associate professor of the MEG department, TSTU, kostyanshestakov@mail.ru; С. И. Lazarev – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Head of the MEG department, TSTU, sergey.lazarev.1962@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 06.05.25.
Дата принятия рукописи в печать – 18.07.25.

В. П. Архипов, Н. А. Кузина, Я. В. Ившин

МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИОЛОГИЧЕСКОГО ПАВ – СУРФАКТИНА

Ключевые слова: сурфактин, солюбилизация, критическая концентрация мицеллообразования.

Биологические поверхношно активные вещества, производимые бактериями и живыми организмами, используются в пищевой, сельскохозяйственной, фармацевтической и медицинской, косметической, нефтегазовой промышленности, для ремедиации почв, очистки сточных производственных вод. Они обладают высокой биоразлагаемостью, малой токсичностью, низкой себестоимостью и являются «зеленой» альтернативой синтетическим ПАВ. В работе приводятся результаты исследований мицеллярных свойств биоПАВ сурфактина. Методами тензометрии, рефрактометрии, ЯМР диффузометрии выполнены измерения критической концентрации мицеллообразования сурфактина в водных растворах при различных значениях pH. Исследования, выполненные методом тензометрии показали, что ККМ сурфактина слабо зависит от pH и имеет исключительно низкие по сравнению с синтетическими ПАВ значения, равные 0,02 г/л. В то же время, измерения, выполненные методами рефрактометрии и ЯМР диффузометрии, дают ККМ равные 0,65 г/л и 0,28 г/л, соответственно. С помощью соотношения Стокса-Эйнштейна на основании коэффициентов самодиффузии, полученных методом ЯМР диффузометрии рассчитаны эффективные гидродинамические радиусы молекул и мицелл сурфактина, а также числа агрегации мицелл в зависимости от концентрации сурфактина в растворах. При концентрациях сурфактина $C_{\text{сурф}} \approx 0,02$ г/л происходит образование моно-слоя молекул сурфактина на границе раздела воздух-вода, что наблюдается по резкому падению коэффициента поверхностного натяжения. Образование в растворе предмицелл и сферических мицелл при $C_{\text{сурф}} \approx 0,28$ г/л приводит к уменьшению подвижности молекул сурфактина и проявляется в изменениях коэффициентов преломления и коэффициентов самодиффузии. Числа агрегации мицелл изменяются от $N_{\text{агр}} = 2-4$ (предмицеллярная область димеров, тримеров...) до 10-50 (в области сферических, сфероцилиндрических мицелл) и резко увеличиваются до $N_{\text{агр}} \approx 7000$ с образованием везикул при $C_{\text{сурф}} = 200$ г/л.

V. P. Arkhipov, N. A. Kuzina, Ya. V. Ivshin

MICELLAR CHARACTERISTICS OF THE BIOLOGICAL SURFACTANT – SURFACTIN

Keywords: surfactin, solubilization, critical micelle concentration.

Biological surfactants produced by bacteria and living organisms are used in the food, agricultural, pharmaceutical and medical, cosmetic, oil and gas industries, for soil remediation, and purification of industrial wastewater. They are highly biodegradable, low toxic, low cost, and are a "green" alternative to synthetic surfactants. The paper presents the results of studies of the micellar properties of the biosurfactant surfactin. The critical concentration of micelle formation of surfactin in aqueous solutions at different pH values was measured using tensometry, refractometry, and NMR diffusometry methods. Studies carried out using the tensometry method showed that the CMC of surfactin is weakly dependent on pH, and has exceptionally low values of CMC = 0.02 g/l compared to synthetic surfactants. At the same time, measurements performed by refractometry and NMR diffusometry methods give CMC equal to 0.65 g/l and 0.28 g/l, respectively. Using the Stokes-Einstein relationship, based on the self-diffusion coefficients obtained by NMR diffusometry, the effective hydrodynamic radii of surfactin molecules and micelles, as well as the aggregation numbers of micelles, were calculated depending on the concentration of surfactin in solutions. At surfactin concentrations $C_{\text{сурф}} \approx 0.02$ g/l, a monolayer of surfactin molecules is formed at the air-water interface, which is observed by a sharp drop in the surface tension coefficient. The formation of premicelles and spherical micelles in solution at $C_{\text{сурф}} \approx 0.28$ g/l leads to a decrease in the mobility of surfactin molecules and is manifested in changes in the refractive indices and self-diffusion coefficients. The aggregation numbers of micelles change from $N_{\text{агр}} = 2-4$ (pre-micellar region of dimers, trimers, etc.) to 10-50 (in the region of spherical, spherocylindrical micelles) and sharply increase to $N_{\text{агр}} \approx 7000$ with the formation of vesicles at $C_{\text{сурф}} = 200$ g/l.

Введение

Загрязнение окружающей среды нефтью и нефтепродуктами оказывает вредное воздействие на живые организмы и является серьезной экологической проблемой, в решении которой находят применение методы ремедиации и экстракции с применением биологических поверхношно-активные веществ [1-3]. Биологические ПАВ, производимые бактериями и живыми организмами [4], обладают малой токсичностью, высокой биоразлагаемостью и являются «зеленой» альтернативой синтетическим ПАВ. Благодаря своим свойствам биоПАВ находят применение в фармацевтике, косметике, пищевой промышленности [5]. Технологии ремедиации почвы и очистки воды от органических и неор-

ганических загрязнителей [6-8] с помощью мицеллярной солюбилизации, ультрафильтрации [9], пенной флотации [10] позволяют экстрагировать алифатические, ароматические углеводороды, полициклические ароматические углеводороды, тяжелые металлы [2-4,7-10].

Применение метода мицеллярной солюбилизации требует знания мицеллярных свойств растворов ПАВ в зависимости от концентрации ПАВ, наличия солей, кислотности раствора. В данной работе сообщаются результаты исследований мицеллярных свойств водных растворов сурфактина

- критической концентрации мицеллообразования, размеров и формы мицелл, чисел агрегации мицелл,

- в зависимости от pH растворов и концентрации сурфактина.

Сурфактин относится к группе циклических липопептидных биосурфактантов, продуцируемых *Bacillus Subtilis*, рис.1. Он состоит из гидрофильной пептидной петли из семи аминокислот (L-глутаминовая кислота, L-лейцин, D-лейцин, L-валин, L-аспарагиновая кислота, D-лейцин и L-лейцин) и гидрофобной части, образованной β -гидроксикирной кислотой переменной длины. Обычный коммерческий сурфактин представляет смесь изоморфных структур нескольких пептидных вариантов, отличающихся друг от друга также и числом атомов углерода кислоты от 13 до 15 [11,12].

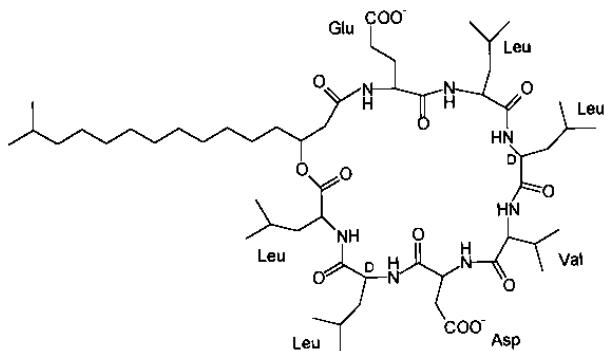


Рис. 1 – Структура молекулы сурфактина: гидрофильная пептидная петля и гидрофобная β -гидроксикирная кислота

Fig. 1 – Structure of the surfactin molecule:hydrophilic peptide loop and hydrophobic β -hydroxy fatty acid

Отличительной особенностью сурфактина является высокая поверхностная активность и исключительно низкие, по сравнению с синтетическими ПАВ значения ККМ = 0,02 г/л [2,3]. Разброс литературных значений ККМ сурфактина от 0,01 г/л до 0,37 г/л объясняется [13] различным относительном соотношении изомеров сурфактина, влиянием температуры, pH, чистоты образцов, наличием гомологов, систематическими отклонениями, связанные с особенностями различных методов измерения ККМ.

В данной работе сообщаются результаты измерений ККМ сурфактина, выполненных методами тензометрии, рефрактометрии, ЯМР диффузометрии. Рассмотрено влияние pH растворов на значения ККМ. Тензометрические измерения выполнялись в области концентраций сурфактина от 0,006 г/л до 200 г/л при различных значениях pH. На основании результатов ЯМР диффузометрии и соотношения Стокса-Эйнштейна рассчитаны гидродинамические радиусы мономеров и мицелл сурфактина в области концентраций сурфактина от 0,024 г/л до 200 г/л. Результаты ЯМР диффузометрии применены при расчете чисел агрегации мицелл сурфактина. Все измерения выполнялись при температуре T = 298 K.

Экспериментальная часть

Реактивы

В работе использовался SurfPro™ Surfactin (Loutioncrafter, USA) без дополнительной очистки и

фракционирования. Растворы для ЯМР измерений готовились на дейтерированной D₂O воде (Sigma, степень замещения 99,9). Растворы для тензометрии и рефрактометрии готовились на дистиллированной обычной H₂O воде. Перед измерениями растворы тщательно перемешивались и выдерживались при 25 °C не менее 2 сут.

Методы исследования

Коэффициенты поверхностного натяжения растворов сурфактина в зависимости от его концентрации и pH измерялись методом отрыва кольца цифровым тензиометром K9 (Kruss, Germany) с 5-кратным (не менее 2) повторением.

Уровень кислотности растворов устанавливался введением в растворы кислоты (HCl) или щелочи (NaOH) и контролировался с помощью Mettler Toledo SevenCompact pH метра.

Коэффициенты преломления растворов измерялись на рефрактометре Аббе Kruss AR4 по методу полного внутреннего отражения.

Коэффициенты самодиффузии (КСД) молекул воды, бензола, молекул и мицелл сурфактина, измерялись методом ЯМР диффузометрии на ЯМР спектрометре «Bruker-Avance» (¹H – 400 МГц). Метод ЯМР диффузометрии с импульсным градиентом магнитного поля и фурье-преобразованием сигнала спинового эха [14] является бесконтактным, неразрушающим методом; его применение в исследованиях многокомпонентных растворов жидкостей, и в том числе, растворов ПАВ рассматривались нами ранее [15,16]. Метод позволяет селективно измерить КСД молекул всех компонентов мицеллярного раствора: воды, ПАВ, молекул извлекаемого вещества. Полученные диффузионные данные могут быть использованы, например, для определения ККМ, для определения размеров и формы мицелл, эмульсионных свойств ПАВ, исследования мицеллярной солюбилизации.

Результаты и обсуждение

Критическая концентрация мицеллообразования

Амфи菲尔ность ПАВ проявляется в их влиянии на поверхностные и объемные свойства растворов. При концентрации ПАВ, превышающей некоторое критическое значение (ККМ), резко изменяются такие характеристики, как поверхностное натяжение; поглощение, рассеяние, преломление электромагнитных волн, флуоресценция, вязкость, электропроводность растворов ионогенных ПАВ, диффузионное движение молекул. ККМ является структурным параметром, определяющим практическое применение ПАВ.

Критическая концентрация мицеллообразования ККМ – минимальная концентрация ПАВ, при которой образуются мицеллы. При разбавлении растворов мицеллы распадаются на молекулы или ионы, и система возвращается к молекулярному состоянию.

Поверхностное натяжение

Значения ККМ, определяемые по изменению коэффициента поверхностного натяжения σ , связаны с

изменениями, происходящими на поверхности раздела раствор-воздух. Гидрофобные углеводородные «хвосты» выталкиваются в воздушную среду, гидрофильные «головки» пептидные петли располагаются в водной среде, рис. 2, что приводит к резкому падению коэффициента поверхностного натяжения от 72 до 28 мН/м.

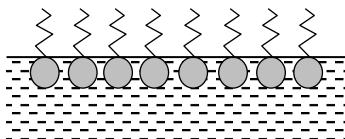


Рис. 2 – Расположение гидрофильных и гидрофобных частей молекул сурфактина на поверхности раздела воздух – вода

Fig. 2 – Arrangement of hydrophilic and hydrophobic parts of surfactin molecules at the air-water interface

На рис. 3 представлена концентрационная зависимость поверхностного натяжения растворов сурфактина при различных значениях pH от 3,0 до 7,0. Как можно видеть, зависимость ККМ от pH слабо выражена и может быть охарактеризована средним значением ККМ=0,02 г/л.

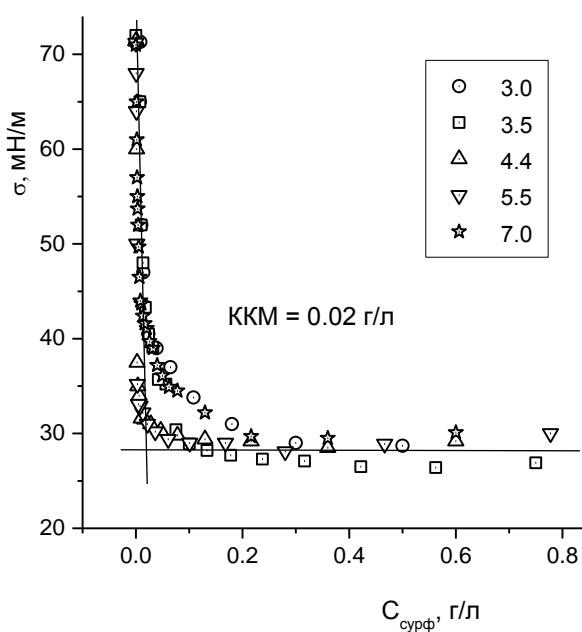


Рис. 3 – Поверхностное натяжение водных (H_2O) растворов сурфактина при различных pH

Fig. 3 – Surface tension of aqueous (H_2O) solutions of surfactin at different pH values

Коэффициенты преломления

Рефрактометрический метод определения ККМ основан на различии оптических свойств мономеров и мицелл ПАВ [17,18], что приводит к изменению показателя преломления при переходе из мономерного в мицеллярное состояние молекул ПАВ в растворе. Коэффициенты преломления водных растворов (pH=7,0) монотонно уменьшаются с уменьшением концентрации сурфактина, рис. 4, экстраполяция данной зависимости к

малым концентрациям (вкладка на рис. 4) позволяет определить точку излома, ККМ= 0,65 г/л.

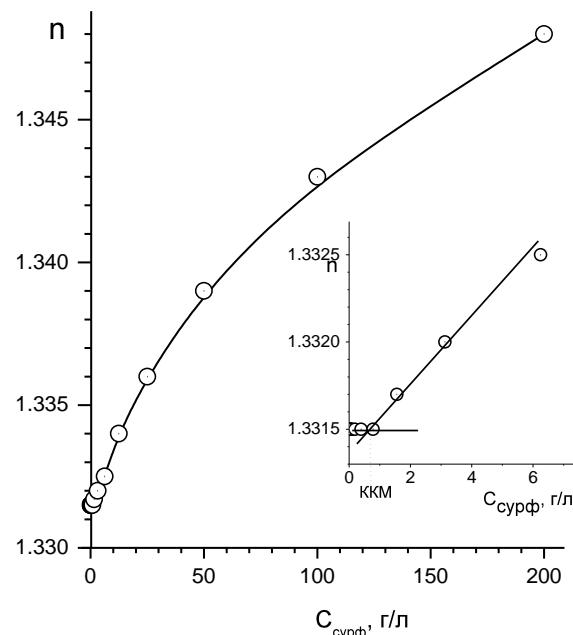


Рис. 4 – Коэффициенты преломления водных (H_2O) растворов сурфактина

Fig. 4 – Refractive indices of aqueous (H_2O) solutions of surfactin

Коэффициенты самодиффузии

Трансляционная подвижность молекул ПАВ в растворе резко изменяется при агрегировании молекул ПАВ в мицеллы, КСД молекул ПАВ при этом значительно уменьшаются. Точка перелома графика зависимости КСД сурфактина от его концентрации в растворе, рис. 5, дает значение ККМ равное 0,28 г/л.

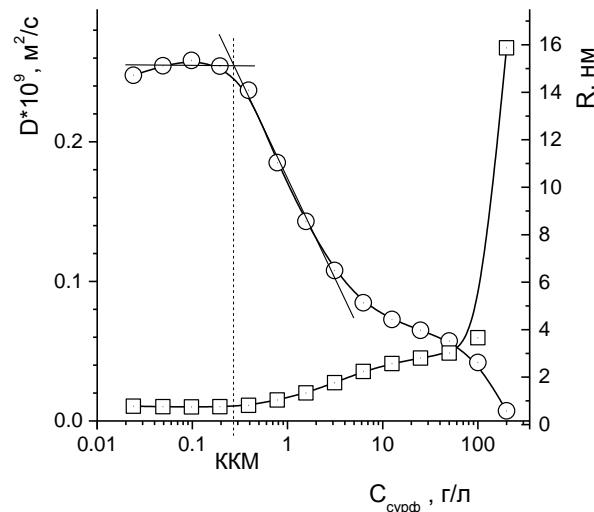


Рис. 5 – Коэффициенты самодиффузии D и эффективные гидродинамические радиусы R молекул и мицелл сурфактина в водных (D_2O) растворах

Fig. 5 – Self-diffusion coefficients D and effective hydrodynamic radii R of surfactin molecules and micelles in aqueous (D_2O) solutions

Эффективные гидродинамические радиусы мицелл

Значения КСД сурфактина позволяют с помощью соотношения Стокса-Эйнштейна [19]

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R} \quad (1)$$

рассчитать эффективные гидродинамические радиусы R кинетических единиц а) молекул сурфактина при C<ККМ, б) мицелл сурфактина при C>ККМ. Соотношение (1), полученное для сферической частицы в непрерывной среде с вязкостью η , применяется и в молекулярной физике, в частности, в растворах ПАВ, где размеры молекул и тем более мицелл существенно превышают размеры молекул растворителя. Выполним расчет эффективных гидродинамических радиусов молекул и агрегатов ПАВ по данным ЯМР диффузометрии, принимая вязкость D₂O воды $\eta=1,134$ мПа·с [20], в приближении сферической формы частиц. В расчетах учтем взаимное действие мицелл друг на друга [21], возрастающее с увеличением концентрации ПАВ.

$$R = \frac{kT}{6\pi\eta D} \cdot (1-2\phi), \quad (2)$$

где ϕ – объемная концентрация мицелл в растворе.

Эффективные гидродинамические радиусы молекул и мицелл сурфактина, рис.5, также как и коэффициенты самодиффузии, обнаруживают отчетливый излом при C_{сурф}=0,28 г/л. Расчеты показывают, что R составляют для мономеров сурфактина (при C_{сурф}<ККМ) 0,75 нм, с увеличением концентрации выше ККМ монотонно возрастают до R= 3 нм при C_{сурф}≈50 г/л, и резко возрастают до ≈16 нм при C_{сурф}=200 г/л. Изменения эффективных гидродинамических радиусов отражают изменения морфологии кинетических единиц, образуемых сурфактином. Можно выделить, рис.6, мономерную форму при C_{сурф}<ККМ, область премицелл и формирования сферических мицелл ККМ<C_{сурф}<50 г/л, переход от сферической к сфероцилиндрической и червеобразной форме мицелл с числами агрегации ~170 [22,23] при C_{сурф}>50 г/л.

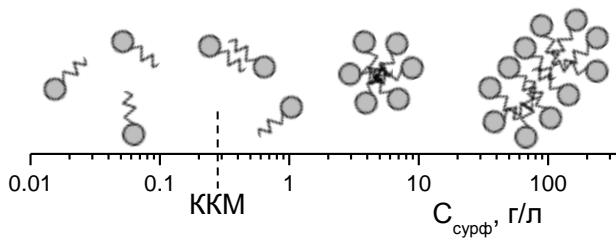


Рис. 6 – Агрегирование молекул сурфактина в зависимости от его концентрации в водных (D₂O) растворах по результатам ЯМР диффузометрии

Fig. 6 – Aggregation of surfactin molecules depending on its concentration in aqueous (D₂O) solutions according to the results of NMR diffusometry

Существенные различные значения ККМ сурфактина, полученные методом тензометрии и методами рефрактометрии и ЯМР диффузометрии, объясняются, очевидно, различным поведением сурфактина на поверхности, и в объеме водного раствора. Тензометрия фиксирует изменение поверхностных свойств, тогда как рефрактометрии и диффузометрии чувствительны к

объемным свойствам системы на молекулярном уровне и к образованию мицелл.

Объемы мицелл и числа агрегации

Выразим объемы молекул v и мицелл V через их эффективные гидродинамические радиусы r и R.

$$v = \frac{4}{3}\pi r^3, \quad (3)$$

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3. \quad (4)$$

По результатам ЯМР диффузометрии радиусы молекул сурфактина при C_{сурф}<ККМ равны 0,75 нм. Объем мицелл равен суммарному объему молекул сурфактина в мицеллах с поправкой на коэффициент упаковки γ . В случае плотной упаковки сфер $\gamma=0,74$ и числа агрегации N_{агр} будут равны:

$$N_{\text{агр}} = \gamma \cdot \frac{V}{v} = \gamma \cdot \left(\frac{R}{r} \right)^3. \quad (5)$$

Результаты расчетов представлены в таблице 1. При C_{сурф}=0,78 и 1,56 г/л числа агрегации соответствуют премицеллам (димерам, тримерам...), с дальнейшим повышением C_{сурф} числа агрегации и радиусы мицелл возрастают в соответствии с образованием сферических и сфероцилиндрических мицелл, при C_{сурф}=200 г/л происходит резкое увеличение радиусов и чисел агрегации, свидетельствуя об образовании везикул.

Таблица 1 - Числа агрегации и радиусы мицелл сурфактина в зависимости от его концентрации

Table 1 - Aggregation numbers and micelle radii of surfactin depending on its concentration

| C, г/л | 0,78 | 1,56 | 3,12 | 6,25 | 12,5 | 25 | 50 | 100 | 200 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| R, нм | 1,03 | 1,34 | 1,77 | 2,24 | 2,58 | 2,81 | 3,03 | 3,67 | 15,9 |
| N _{агр} | 2 | 4 | 10 | 19 | 29 | 38 | 48 | 85 | 6960 |

Выводы

В широкой области концентраций от 0,024 г/л до 200 г/л выполнены исследования мицеллярных свойств сурфактина – биологического ПАВ группы циклических липопептидов.

Методами тензометрии, рефрактометрии и ЯМР диффузометрии измерены значения критической концентрации мицеллообразования сурфактина в водных растворах при различных значениях pH от 3,0 до 7,0. По результатам тензометрии ККМ составляет 0,02 г/л и объясняется изменениями, происходящими на поверхности раздела раствор-воздух, образованием моно-слоя молекул ПАВ с гидрофобными «хвостами» в воздушной и гидрофильными пептидными «головками» в водной среде. По результатам рефрактометрии ККМ=0,65 г/л, ЯМР диффузометрии ККМ=0,28 г/л, что объясняется изменениями объемных свойств растворов ПАВ и характеризует начало процессов агрегирования молекул сурфактина в премицеллы и далее в сферические, сфероцилиндрические мицеллы.

По результатам ЯМР диффузометрии с помощью соотношения Стокса-Эйнштейна и поправками на взаимодействие мицелл друг с другом определены

эффективные гидродинамические радиусы молекул и мицелл в зависимости от концентрации сурфактина в водных растворах от 0,024 г/л до 200 г/л. Радиусы мономеров сурфактина, рассчитанные при $C_{\text{сурф}} < \text{ККМ}$, равны 0,75 нм. Радиусы мицелл возрастают от 1 нм при $C_{\text{сурф}} = 0,78 \text{ г/л}$ до 3 нм при $C_{\text{сурф}} \approx 50 \text{ г/л}$, и резко увеличиваются до $\approx 16 \text{ нм}$ при $C_{\text{сурф}} = 200 \text{ г/л}$. Наблюдаемые изменения эффективных гидродинамических радиусов кинетических единиц образуемых сурфактином связанны а) с переходом от мономерной к мицеллярной форме при $C_{\text{сурф}} = \text{ККМ}$, б) с изменениями формы мицелл от сферической к сфероцилиндрической и червебразной в области $2 \text{ г/л} < C_{\text{сурф}} < 100 \text{ г/л}$, в) образованием везикул при $C_{\text{сурф}} > 100 \text{ г/л}$.

Сравнением объемов мицелл и молекул определены числа агрегации молекул в мицеллах. В предмицеллярной области $N_{\text{арп}} = 2-4$, в области мицелл $N_{\text{арп}}$ увеличиваются от 10 до 50, везикулы при $C_{\text{сурф}} = 200 \text{ г/л}$ имеют $N_{\text{арп}} \approx 7000$.

Полученные результаты по критической концентрации мицеллообразования сурфактина, размеру и форме его мицелл, а также числам агрегации будут полезны исследователям и практикам, работающим с биологическими поверхностно-активными веществами, проблемами мицеллярной солюбилизации и экологически чистыми «зелеными» технологиями очистки окружающей среды.

Литература

1. М. А. Рудакова, П. Ю. Галицкая, С. Ю. Селивановская, *Уч. Зап. Казан. Универ., Сер. Ест. Наук.*, **163**, 2, 177-208 (2021)
2. C. Lai, Y. Huang, Y. Wei, J. Chang, *J. Hazard. Mater.*, **167**, 1-3, 609–614 (2009).
3. C. N. Mulligan, R. N. Yong, B. F. Gibbs, S. James, H. P. J. Bennett, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 21, 3812-3820 (1999).
4. A. Kashif, R. Rehman, A. Fuwad, M. K. Shahid, H. N. P. Dayarathne, A. Jamal, Y. Choi, *Advan. Coll. Interface Sci.*, **306**, 102718 (2022).
5. D. Sharma, D. Singh, G. M. Sukhbir-Singh, B. M. Karachandani, G. K. Aseri, I. M. Banat, S. K. Satpute, *Molecules*, **28**, 6, 2823 (2023).
6. E. Eras-Munoz, A. Farre, A. Sanchez, X. Font, T. Gea, *Bioengineered*, **13**, 5, 12365-12391 (2022).
7. I. Chernyshova, V. Slabov, H. R. Kota, *Curr. Opin. Coll. Interface Sci.*, **68**, 101763 (2023).
8. L.M Whang, P. Liu, C.C Ma, et al., *J Hazard Mater*, **151**, 1, 155–163 (2008).
9. S. Binte Rafiq Era, C. N. Mulligan, *Molecules*, **28**, 4, 1559-1572 (2023).
10. K. J. Legawiec, M. Kruszelnicki, M. Zawadzka, P. Basarova, J. Zawala, I. Polowczyk, *J. Mol. Liquids*, **388**, 122759 (2023).
11. A. M. Abdel-Mawgoud, M. M. Aboulwafa, N. A. H. Hassouna, *Appl. Biochem. Bio-technol.*, **150**, 3, 279-303 (2008).
12. M. Kowall, J. Vater, B. Kluge, T. Stein, P. Franke, D. Ziessow, *J. Coll. Interface Sci.*, **204**, 1, 1-8 (1998).
13. J. Arutchelvi, J. Sangeetha, J. Philip, M. Doble, *Coll. Surfaces B: Biointerfaces*, **116**, 396-402 (2014).
14. P. Stilbs, *J. Coll. Interface Sci.*, **94**, 2, 463-469 (1983).
15. V. P. Arkhipov, R. V. Arkhipov, A. Filippov, *ACS Omega*, **8**, 33, 30646-30654 (2023).
16. В.П. Архипов, Н.А. Кузина, *Вест. технол. унив.* **27**, 7, 18-23 (2024).
17. C. H.Tan, Z. J. Huang, X. G. Huang, *Anal. Biochem.*, **401**, 1, 144-147 (2010).
18. G. Pößnecker, H. Hoffman, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**, 5, 579-583 (1990).
19. J.T. Edward, *J. Chem. Educ.* **47**, 4, 261-270 (1970)
20. N. B. Vargaftik, *Reference Book on the Thermophysical Properties of Gases and Liquids*. Rипол Классик. (1963).
21. H. N. W. Lekkerkerker, J. K. G. Dhont, *J. Chem.Phys.*, **80**, 11, 5790–5792 (1984).
22. A. Q. She, H. Z. Gang, B. Z. Mu, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 42,12735-12743 (2012).
23. G. Seydlova, J. Svobodova, *Cent. Europ. J. Medic.*, **3**, 123-133 (2008).

References

1. M. A. Rudakova, P. Yu. Galitskaya, S. Yu. Selivanovskaya, *Uch. Zap. Kazan Univ., Ser. Est. Nauk.*, **163**, 2, 177-208(2021).
2. C. Lai, Y. Huang, Y. Wei, J. Chang, *J. Hazard. Mater.*, **167**, 1-3, 609–614 (2009).
3. C. N. Mulligan, R. N. Yong, B. F. Gibbs, S. James, H. P. J. Bennett, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 21, 3812-3820 (1999).
4. A. Kashif, R. Rehman, A. Fuwad, M. K. Shahid, H. N. P. Dayarathne, A. Jamal, ...Y. Choi, *Advan. Coll. Interface Sci.*, **306**, 102718 (2022).
5. D. Sharma, D. Singh, G. M. Sukhbir-Singh, B. M. Karachandani, G. K. Aseri, I. M. Banat, S. K. Satpute, *Molecules*, **28**, 6, 2823 (2023).
6. E. Eras-Munoz, A. Farre, A. Sanchez, X. Font, T. Gea, *Bioengineered*, **13**, 5, 12365-12391 (2022).
7. I. Chernyshova, V. Slabov, H. R. Kota, *Curr. Opin. Coll. Interface Sci.*, **68**, 101763 (2023).
8. L.M Whang, P. Liu, C.C Ma, et al., *J Hazard Mater*, **151**, 1, 155–163 (2008).
9. S. Binte Rafiq Era, C. N. Mulligan, *Molecules*, **28**, 4, 1559-1572 (2023).
10. K. J. Legawiec, M. Kruszelnicki, M. Zawadzka, P. Basarova, J. Zawala, I. Polowczyk, *J. Mol. Liquids*, **388**, 122759 (2023).
11. A. M. Abdel-Mawgoud, M. M. Aboulwafa, N. A. H. Hassouna, *Appl. Biochem. Bio-technol.*, **150**, 3, 279-303 (2008).
12. M. Kowall, J. Vater, B. Kluge, T. Stein, P. Franke, D. Ziessow, *J. Coll. Interface Sci.*, **204**, 1, 1-8 (1998).
13. J. Arutchelvi, J. Sangeetha, J. Philip, M. Doble, *Coll. Surfaces B: Biointerfaces*, **116**, 396-402 (2014).
14. P. Stilbs, *J. Coll. Interface Sci.*, **94**, 2, 463-469 (1983).
15. V. P. Arkhipov, R. V. Arkhipov, A. Filippov, *ACS Omega*, **8**, 33, 30646-30654 (2023).
16. V.P. Arkhipov, N.A. Kuzina, *Herald of Technological University*, **27**, 7, 18-23 (2024).
17. C. H.Tan, Z. J. Huang, X. G. Huang, *Anal. Biochem.*, **401**, 1, 144-147 (2010).
18. G. Pößnecker, H. Hoffman, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**, 5, 579-583 (1990).
19. J.T. Edward, *J. Chem. Educ.* **47**, 4, 261-270 (1970)
20. N. B. Vargaftik, *Reference Book on the Thermophysical Properties of Gases and Liquids*. Rипол Классик. (1963).
21. H. N. W. Lekkerkerker, J. K. G. Dhont, *J. Chem.Phys.*, **80**, 11, 5790–5792 (1984).
22. A. Q. She, H. Z. Gang, B. Z. Mu, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 42,12735-12743 (2012).
23. G. Seydlova, J. Svobodova, *Cent. Europ. J. Medic.*, **3**, 123-133 (2008).

© В. П. Архипов – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры Физики, Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, vikarch@mail.ru; Н. А. Кузина – канд. пед. наук, доцент кафедры Физики, КНИТУ, KuzinaNA@corp.knrtu.ru; Я. В. Ившин – доктор хим. наук, профессор кафедры Технологии электрохимических производств, КНИТУ, ivshin@kstu.ru; IvshinYaV@corp.knrtu.ru.

© V. P. Arkhipov – PhD (Physical and Mathematical Sci.), Associate Professor, Department of Physics, Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, vikarch@mail.ru; N. A. Kuzina – PhD (Pedagogical Sci.), Associate Professor, Department of Physics, KNRTU, KuzinaNA@corp.knrtu.ru; Ya. V. Ivshin – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor of the Department of Electrochemical Engineering, KNRTU, ivshin@kstu.ru; IvshinYaV@corp.knrtu.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 28.05.25.

Дата принятия рукописи в печать – 11.07.25.

А. Ф. Максимов, М. А. Сажина, М. А. Бочков,
М. П. Кутырева, Г. А. Кутырев

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН НОВЫХ ОЛИГОГИДРОКСИЭТИЛАМИНОЭТИЛУРЕТАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ

Ключевые слова: дендример, олигогидроксизтиламиноэтилкарбаматы, дивергентный синтез.

В работе представлен синтез олигогидроксизтиламиноэтилуретановых дендримеров первой–четвертой генераций (G1–G4) дивергентным методом в две стадии. Дендримеры получены реакцией триэтаноламина с диметилкарбонатом и диэтаноламином в строго стехиометрических соотношениях, что обеспечило высокие выходы продуктов (97.4% для G1, 98.2 для G2, 98.4 для G3, 98.8% для G4). Полученные соединения представляют собой смолообразные вещества, обладающие цветовой гаммой от красно-коричневого (G1), насыщенного янтарного (G2) до темно-коричневого (G3, G4), с характерным сладковатым запахом. Дендримеры (G1–G4) растворимы в воде, диметилсульфоксиде, дихлорметане, ацетоне, диоксане, диметилформамиде и спиртах, но не растворяются в хлороформе, тетрахлорметане, ароматических и алифатических углеводородах. Структура дендримеров доказана методами ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК, титриметрии и элементного анализа. Установлено увеличение молекулярной массы (498, 1152, 2504 и 5164 г/моль) и числа гидроксильных групп (6, 12, 24 и 48) и с ростом генерации от 1 до 4, а также трансформация 1 (G1), 3 (G2), 5 (G3) и 11 (G4) уретановых групп в аминогруппы за счет отщепления углекислого газа. Термическая устойчивость дендримеров находится в пределах 104–106 °C. Перспективы дальнейших исследований связаны с изучением применения данных дендримеров в качестве эффективных платформ для катализаторов, что открывает новые возможности в области химического синтеза.

А. Ф. Максимов, М. А. Сажина, М. А. Бочков,
М. П. Кутырева, Г. А. Кутырев

MOLECULAR DESIGN OF NEW OLIGOHYDROXYETHYLAMINOETHYLURETHANE DENDRIMERS

Keywords: dendrimer, oligohydroxyethylaminoethyl carbamates, divergent synthesis.

This paper presents the synthesis of first- to fourth-generation (G1–G4) oligohydroxyethylaminoethylurethane dendrimers using a two-stage divergent method. The dendrimers were obtained by the reaction of triethanolamine with dimethyl carbonate and diethanolamine in strictly stoichiometric ratios, which ensured high product yields (97.4% for G1, 98.2 for G2, 98.4 for G3, 98.8% for G4). The resulting compounds are resinous substances with a colour range from reddish-brown (G1) to rich amber (G2) to dark brown (G3, G4), with a characteristic sweetish odour. Dendrimers (G1–G4) are soluble in water, dimethyl sulfoxide, dichloromethane, acetone, dioxane, dimethylformamide and alcohols, but are insoluble in chloroform, tetrachloromethane, aromatic and aliphatic hydrocarbons. The structure of dendrimers has been proven by ^1H , ^{13}C NMR, IR, titrimetry, and elemental analysis. An increase in molecular weight (498, 1152, 2504, and 5164 g/mol) and the number of hydroxyl groups (6, 12, 24, and 48) has been established with the increase in generation from 1 to 4, as well as the transformation of 1 (G1), 3 (G2), 5 (G3) and 11 (G4) urethane groups into amino groups due to the elimination of carbon dioxide. The thermal stability of dendrimers is in the range of 104–106 °C. Prospects for further research are related to the study of the use of these dendrimers as effective platforms for catalysts, which opens up new opportunities in the field of chemical synthesis.

Введение

Дендримеры представляют собой уникальный класс полимеров, характеризующихся древовидной структурой и полифункциональностью концевых групп [1, 2]. Их особая архитектура и настраиваемые свойства нашли широкое применение в таких областях, как материаловедение [3], нанотехнологии и биомедицина [4], где они используются в качестве наноконтейнеров для доставки лекарств [5], катализе [6], противораковой диагностике и в качестве функциональных наноматериалов [7,8].

В последние десятилетия был синтезирован широкий спектр дендримеров, среди которых наиболее изученными являются полиамидааминовые (PAMAM) [9–10] и поли(пропилениминовые) (PPI) дендримеры [11,12], синтезированные дивергентным или конвергентным методами. Поли(пропилениминовые) дендримеры (PPI) привлекают к себе особое внимание благодаря их архитектуре, многочисленным терминальным аминогруппам и уникальным

свойствам [13]. Все это играет важную роль в биосенсорике [14], селективном катализе [15] и иммобилизации биологически активных молекул [16]. PPI дендримеры синтезируются дивергентным методом путем взаимодействия акрилонитрила с диамином и последующим восстановлением борогидридом натрия в присутствии ацетата кобальта (II) [17]. В. Maleki и другие сообщают о синтезе поли(пропиленамина) первого поколения путем взаимодействия 1,4-диаминобутана с акрилонитрилом при 0 °C [18]. Полиаминовые дендримеры первого поколения с гибкими и короткими ветвями тетраэтиленгликоля были легко получены дивергентным способом с использованием реагентов типа AB_3 или AB_5 и реакций на основе алкин-азидного циклоприсоединения или тиол-еновых клик-реакций. Полиамины с 12 и 18 аминными концевыми группами эффективно доставляют *siRNA* в клетки человека с трансфекцией, сопоставимой с Lipofectamine 2000®, при этом проявляя меньшую цитотоксичность и лучшую биосовместимость [19].

Несмотря на значительный интерес к поли(пропилениминовым) дендримерам, технология их синтеза осложняется необходимостью проведения реакций при низкой температуре и использованием дорогостоящих реагентов и катализаторов. Поэтому нахождение новых подходов для синтеза дендримеров с аминогруппами весьма актуально. Известно, что диметилкарбонат относится к семейству амифильных электрофилов, которые проявляют необычную реакционную способность с аминами [20]. В результате реакции в начале образуются уретаны, а последующее отщепление углекислого газа приводит к образованию аминов [21,22]. В литературе при этом отсутствуют сведения о синтезе полиуретановых дендримеров из диметилкарбоната и диэтаноламина с частичным преобразованием уретановых групп в аминогруппы. При этом полиуретановые дендримеры синтезируют только взаимодействием ди/триизоцианатов с многоатомными спиртами.

S. Sathiayaj и коллеги сообщили о получении полиуретановых дендримеров на основе бис-индола с блокированными изоцианатными группами вплоть до третьего поколения (G1–G3) дивергентным методом взаимодействием молекулы блокированного изоцианатного ядра типа В₃ и строительного блока типа АВ₂, содержащего бис-индольную часть. Каждая генерация дендримера с 6, 12 и 24 защищенными концевыми группами синтезирована в три последовательные стадии в присутствии дигидротиодилаурата олова в растворе ДМФА при 80 °C. Полиуретановые дендримеры G1–G3 имеют молекулярную массу (M_w) 5720, 7220 и 13160 г/моль и полидисперсность (PDI) 1.13, 1.14 и 1.13 соответственно [23]. Пегилированные полиуретановые дендримеры обладают выраженной цитотоксичностью в отношении раковых клеток молочной железы человека (MDA MB-231) и легких (A549), помимо этого, полиуретановый дендример G3 сам по себе обладает выраженной тенденцией к активации клеточной гибели по типу апоптоза в раковых клетках человека [24].

Реакцией полиэфирополитриметилсилилкарбамата с бензоилхлоридом был синтезирован гиперразветвленный полизэфир, содержащий 6 терминальных бензоилкарбаматных групп [25]. На его основе получены октаэдрические комплексы Cu(II) и Co(II) с соотношением металлов : лиганд 6:1 ($\lg\beta = 23.18 \pm 0.93$ и 23.93 ± 0.20), а также Pd(II)-комплекс, демонстрирующий высокую активность в гидрировании α -метилстирола до кумола [26].

Авторы разработали синтез гиперразветвленных полизэфиров с 7 и 6 бензоилтиокарбаматными группами путем присоединения бензоилизотиоцианата к полизэфирам H20 и H2003 [25, 27, 28]. На их основе получены комплексы Cu(II) и Co(II) имеющие октаэдрические координационные узлы с соотношением M:L=7:1 и 3:1 ($\lg\beta = 15.92 \pm 2.28$, 10.66 ± 0.08 и 17.30 ± 2.77 , 6.85 ± 0.43 соответственно).

Дивергентным методом синтезирован аминоэтиленкарбонатный дендример из триэтаноламина и диметилкарбоната с молекулярной массой 674 г·моль⁻¹ и 6 концевыми гидроксильными группами [29]. На его основе и γ -оксида алюминия синтезирован ги-

бридный палладиевый катализатор, который эффективно восстанавливал α -метилстирол до кумола с энергией активации $E_a = 43.6$ кДж·моль⁻¹ [30]. Палладиевые катализаторы на платформе γ -оксида алюминия и гиперразветвленных аминоэтиленкарбонатов второй и третьей генераций показали энергию активации процесса гидрирования α -метилстирола $E_a = 45.2$ и 46.3 кДж·моль⁻¹ в диапазоне температур от 43 до 73 °C и атмосферном давлении [31].

В это связи разработка новых дендримеров, содержащих уретановые и аминогруппы, с улучшенной биосовместимостью, растворимостью, функциональной универсальностью и контролируемой архитектурой является актуальной задачей, особенно в условиях растущего спроса на передовые материалы для таргетной терапии и селективного катализа. Цель работы – разработка дивергентного синтеза олигогидроксиэтиламиноэтилуретановых дендримеров различных генераций на основе триэтаноламина (ядро) с использованием диэтаноламина и диметилкарбоната (мономеры) в двухстадийном процессе, а также исследование их структуры.

Экспериментальная часть

В работе использовали триэтаноламин (99%, ПАО «Казаньоргсинтез»), диметилкарбонат (99%, ПАО «Казаньоргсинтез»), диэтаноламин (99%, ПАО «Казаньоргсинтез»), пиридин (99% Alfa Aesar), гидроксид калия (98–100%, Alfa Aesar), уксусный ангидрид (99%, Fisher Chemical) и органические растворители квалификации «ч.д.а.».

Спектры ЯМР ¹H (400 МГц) и ¹³C (100 МГц) регистрировали на многофункциональном спектрометре Bruker Avance 400 (Германия) в растворе (CD₃)₂SO. Инфракрасные (ИК) спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Tensor 37 (Bruker, Германия) в таблетках KBr в диапазоне съемки 4000–400 см⁻¹. Термогравиметрический анализ (от 30 до 800°C) образцов проводился на приборе Netzsch TG 209F1 Libra (Netzsch Group, Германия) при скорости нагрева 10 °C·мин⁻¹ в атмосфере азота. Для количественного анализа веществ использовался газовый хроматограф (ГХ) Хроматэк Кристалл 5000.2 (ЗАО СКБ «ХРОМАТЭК», Россия). Элементный состав определяли энергодисперсионным спектрометром Inca X-Max. В работе также использовали термостат циркуляционный LT-200 (объем ванны 8 л, температура до 200 °C), магнитную мешалку US-1500 D (скорость вращения до 1500 об·мин⁻¹), рН-метр HANNA pH-213 и вакуумно-сушильный шкаф Ulab UT-4660V (объем 52 л, нагрев до 200 °C и уровнем вакуума 133 Па).

Синтез олигогидроксиэтиламиноэтилуретанового дендримера первой генерации (G1)

В двухгорлый стеклянный реактор, оснащенный термопарой, насадкой Дина-Старка и змеевиковым холодильником, загрузили 20 г триэтаноламина и 42.28 г диметилкарбоната (соотношение 1:3.5), добавили 0.01 г KOH в качестве катализатора. Реакцию проводили при 95 °C и постоянном перемешивании в течение 2 ч. В ходе процесса в насадке Дина-Старка было собрано 1.52 г диметилкарбоната и 3.22 г метанола, что подтверждено газовой хроматографией.

Выход промежуточного метилкарбоксилатного производного равен 99.9%. Далее к нему прилили 38.31 г диэтаноламина. Синтез вели при температуре 95°C и постоянном перемешивании в течение 2 ч. После завершения синтеза продукт очистили от исходных реагентов промыванием хлороформом и сушили в вакуумном шкафу при 65°C до постоянной массы (давление 1 Торр). Продукт (G1) получен в виде смолы темно-янтарного цвета с характерным аммиачным запахом. Выход – 97.4 %.

Спектр ЯМР ^1H $[(\text{CD}_3)_2\text{SO}]$, δ , м.д.: a – 2.346–2.393 [4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $S = 1.006$, т]; b – 2.393–2.433 [4 H, $\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $S = 0.975$, т]; c – 2.992–3.049 [4 H, NCH_2 , $S = 1.045$, т]; e – 3.252–3.316 [8 H, $\text{C}(\text{O})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $S = 2.021$, т]; f – 3.322–3.367 [4 H, $\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $S = 0.993$, т]; g – 3.381–3.451 [4 H, $\text{C}(\text{O})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $S = 2.032$, т]; h – 3.511–3.753 [6 H, OH , $S = 1.511$, т]; i – 4.032–4.096 [4 H, $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{N}$, $S = 1$, т]; M_n , г·моль $^{-1}$: 498. Спектр ЯМР ^{13}C $[(\text{CD}_3)_2\text{SO}]$, δ , м.д.: 3 – 46.62, 4 – 51.98, 5 – 58.83, 7 – 60.66, 8 – 62.14, 9 – 158.58. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3714–3051 (O–H); 2976–2834 (C–H); 1731 (C=O); 1486–1362 [δ (C–H)]; 1273–1015 (C–O). Элементный анализ. Найдено, %: C, 49.35; N, 10.47; O, 33.58. $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_{10}$. Вычислено, %: C, 48.18; N, 11.24; O, 32.09.

Синтез олигогидроксиэтиламиноэтилуретанового дендримера второй генерации (G2)

В двухгорлый стеклянный реактор, оснащенный термопарой, насадкой Дина-Старка и змеевиковым холодильником, загрузили 20 г соединения (G1), 23.52 г диметилкарбоната (соотношение 1:3.5) и добавили 0.001 г KOH в качестве катализатора. Реакцию проводили при 95 °C и постоянном перемешивании в течение 2.5 ч. В ходе процесса в насадке Дина-Старка было собрано 1.81 г диметилкарбоната и 7.72 г метанола, что подтверждено газовой хроматографией. Анализ реакционной массы методом ИК спектроскопии показал отсутствие гидроксильных групп в области 3700 – 3050 см^{-1} , все это подтвердило образование промежуточного соединения со 100% выходом. Далее к нему прилили 25.33 г диэтаноламина. Синтез вели при температуре 95°C и постоянном перемешивании в течение 2.5 ч. После завершения синтеза продукт очистили от исходных реагентов промыванием хлороформом и сушили в вакуумном шкафу при 65°C до постоянной массы (давление 1 Торр). Продукт (G2) получен в виде смолы красно-коричневого цвета со сладковатым запахом. Выход – 98.2 %.

Спектр ЯМР ^1H $[(\text{CD}_3)_2\text{SO}]$, δ , м.д.: a – 2.344–2.388 [8 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $S = 0.807$, т]; b – 2.393–2.433 [16 H, $\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $S = 1.628$, т]; c – 2.997–3.049 [10 H, NCH_2 , $S = 1.030$, т]; d – 3.211–3.258 [4 H, $\text{C}(\text{O})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{N}$, $S = 0.368$, т]; e – 3.258–3.310 [12 H, $\text{C}(\text{O})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $S = 1.191$, т]; f – 3.310–3.366 [12 H, $\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $S = 1.215$, т]; g – 3.384–3.457 [12 H, $\text{C}(\text{O})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $S = 1.207$, т]; h – 3.556–3.760 [12 H, OH , $S = 1.231$, т]; i – 4.033–4.102 [10 H, $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{N}$, $S = 1$, т]; M_n , г·моль $^{-1}$: 1152. Спектр ЯМР ^{13}C $[(\text{CD}_3)_2\text{SO}]$, δ , м.д.: 1 – 43.13, 2 – 45.06, 3 – 46.61, 4 – 51.98, 5 – 58.83, 6 – 59.62, 7 – 60.71, 8 – 62.15, 9 – 158.59. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3718–3042 (O–H); 2988–

2833 (C–H); 1733 (C=O); 1487–1362 [δ (C–H)]; 1282–1020 (C–O). Элементный анализ. Найдено, %: C, 49.47; N, 11.33; O, 29.66. $\text{C}_{47}\text{H}_{96}\text{N}_{10}\text{O}_{22}$. Вычислено, %: C, 48.95; N, 12.14; O, 30.52.

Синтез олигогидроксиэтиламиноэтилуретанового дендримера третьей генерации (G3)

В двухгорлый стеклянный реактор, оснащенный термопарой, насадкой Дина-Старка и змеевиковым холодильником, загрузили 20 г соединения (G2), 19.55 г диметилкарбоната (соотношение 1:3.5) и добавили 0.001 г KOH в качестве катализатора. Реакцию проводили при 95 °C и постоянном перемешивании в течение 3 ч. В ходе процесса в насадке Дина-Старка было собрано 0.78 г диметилкарбоната и 6.68 г метанола, что подтверждено газовой хроматографией. Анализ реакционной массы методом ИК спектроскопии показал отсутствие гидроксильных групп в области 3700 – 3050 см^{-1} , что подтвердило образование метилкарбоксилатного производного G2. Далее к нему прилили 21.90 г диэтаноламина. Синтез вели при температуре 95°C и постоянном перемешивании в течение 3 ч. После завершения синтеза продукт очистили от исходных реагентов промыванием хлороформом и сушили в вакуумном шкафу при 65°C до постоянной массы (давление 1 Торр). Продукт (G3) получен в виде смолы темно-коричневого цвета со сладковатым запахом. Выход – 98.45%.

Спектр ЯМР ^1H $[(\text{CD}_3)_2\text{SO}]$, δ , м.д.: a – 2.341–2.383 [12 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $S = 0.495$, т]; b – 2.380–2.434 [32 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $S = 1.351$, т]; c – 2.999–3.070 [28 H, NCH_2 , $S = 1.173$, т]; d – 3.216–3.257 [8 H, $\text{C}(\text{O})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{N}$, $S = 0.347$, т]; e – 3.257–3.313 [28 H, $\text{C}(\text{O})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $S = 1.150$, т]; f – 3.315–3.382 [20 H, $\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $S = 0.808$, т]; g – 3.382–3.460 [28 H, $\text{C}(\text{O})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $S = 1.182$, т]; h – 3.567–3.766 [24 H, OH , $S = 0.998$, т]; i – 4.041–4.114 [24 H, $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{N}$, $S = 1$, т]; M_n , г·моль $^{-1}$: 2504. Спектр ЯМР ^{13}C $[(\text{CD}_3)_2\text{SO}]$, δ , м.д.: 1 – 43.14, 2 – 45.06, 3 – 46.62, 4 – 52.01, 5 – 58.83, 6 – 59.63, 7 – 60.74, 8 – 62.15, 9 – 158.58. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3704–3045 (O–H); 2983–2834 (C–H); 1727 (C=O); 1487–1362 [δ (C–H)]; 1283–1031 (C–O). Элементный анализ. Найдено, %: C, 49.59; N, 11.02; O, 29.46. $\text{C}_{102}\text{H}_{204}\text{N}_{22}\text{O}_{48}$. Вычислено, %: C, 48.87; N, 12.29; O, 30.64.

Синтез олигогидроксиэтиламиноэтилуретанового дендримера четвертой генерации (G4)

В двухгорлый стеклянный реактор, оснащенный термопарой, насадкой Дина-Старка и змеевиковым холодильником, загрузили 20 г соединения (G3), 17.63 г диметилкарбоната (соотношение 1:3.5) и добавили 0.001 г KOH в качестве катализатора. Реакцию проводили при 95 °C и постоянном перемешивании в течение 3.5 ч. В ходе процесса в насадке Дина-Старка было собрано 0.36 г диметилкарбоната и 6.14 г метанола, что подтверждено газовой хроматографией. Анализ реакционной массы методом ИК спектроскопии показал отсутствие гидроксильных групп в области 3700 – 3050 см^{-1} , что подтвердило образование промежуточного соединения со 100% выходом. Далее к нему прилили 20.15 г диэтаноламина.

Синтез вели при температуре 95°C и постоянном перемешивании в течение 3.5 ч. После завершения синтеза продукт очистили от исходных реагентов промыванием хлороформом и сушили в вакуумном шкафу при 65°C до постоянной массы (давление 1 Торр). Продукт (G4) получен в виде смолы темно-коричневого цвета со сладковатым запахом. Выход – 98.75%

Спектр ЯМР ^1H $[(\text{CD}_3)_2\text{SO}]$, δ , м.д.: a – 2.331–2.393 [16 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $S = 0.310$, т]; b – 2.390–2.459 [76 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $S = 1.523$, т]; c – 2.996–3.055 [66 H, NCH_2 , $S = 1.337$, т]; d – 3.217–3.262 [16 H, $\text{C}(\text{O})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{N}$, $S = 0.333$, т]; e – 3.263–3.315 [52 H, $\text{C}(\text{O})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $S = 1.047$, т]; f – 3.321–3.364 [44 H, $\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $S = 0.880$, т]; g – 3.382–3.450 [52 H, $\text{C}(\text{O})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $S = 1.064$, т]; h – 3.591–3.767 [48 H, OH , $S = 0.976$, т]; i – 4.030–4.101 [50 H, $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{N}$, $S = 1$, т]; M_n , г·моль $^{-1}$: 5164. Спектр ЯМР ^{13}C $[(\text{CD}_3)_2\text{SO}]$, δ , м.д.: l – 43.14, 2 – 45.06, 3 – 46.62, 4 – 52.01, 5 – 58.83, 6 – 59.63, 7 – 60.74, 8 – 62.15, 9 – 158.58. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3717–3051 (O–H); 2988–2845 (C–H); 1734 (C=O); 1487–1362 [δ (C–H)]; 1283–1051 (C–O). Элементный анализ. Найдено, %: C, 49.68; N, 11.34; O, 30.77. $\text{C}_{21}\text{H}_{420}\text{N}_{46}\text{O}_{98}$. Вычислено, %: C, 49.02; N, 12.46; O, 30.33.

Определение гидроксильного числа

Гидроксильное число соединений (G1–G4) определяли по формуле 1 (ГОСТ 23018-90 «Спирты синтетические жирные первичные. Метод определения гидроксильного числа»):

$$X = \frac{(V_1 - V) \cdot K \cdot 28.055}{m} + X_1 \quad (1)$$

где V – объем спиртового раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование анализируемого спирта, см 3 ; V_1 – объем спиртового раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование в контрольном опыте, см 3 ; K – поправочный коэффициент спиртового раствора гидроокиси натрия концентрации 0.1 моль·дм $^{-3}$; 28.055 – масса гидроксида натрия, соответствующая 1 см 3 спиртового раствора гидроксида натрия концентрации точно 0.1 моль·дм $^{-3}$; m – масса навески анализируемой пробы, г; X_1 – кислотное число анализируемого спирта, определяемое по ГОСТ 22386, мг $\text{KOH} \cdot \text{г}^{-1}$.

Обсуждение результатов

Олигогидроксиэтиламиноэтилуретановый дендример первой генерации (G1) синтезирован в два этапа: сначала триэтаноламин прореагировал с тремя молями диметилкарбоната, затем с тремя молями диэтаноламина. В результате получена смола темно-янтарного цвета с характерным аммиачным запахом и выходом 97.4 %. По аналогичной схеме синтезированы олигогидроксиэтиламиноэтилуретановые дендримеры второй (G2), третьей (G3) и четвертой генераций (G4) в две стадии при тех же условиях путем взаимодействия соответствующей генерации со стехиометрическими количествами ДМК и ДЭА 1:6 (G2), 1:12 (G3) и 1:24 (G4). Дендримеры (G2–G4) получены в виде смол красно-коричневого (G2) и темно-коричневого цвета (G3, G4) со сладковатым

запахом и выходом 98.17, 98.45 и 98.75% соответственно. Соединения (G1–G4) растворимы в воде, диметилсульфоксиде, хлористом метилене, ацетоне, диоксане, диметилформамиде и спиртах, не растворимы в хлороформе, четыреххлористом углероде, ароматических и алифатических растворителях.

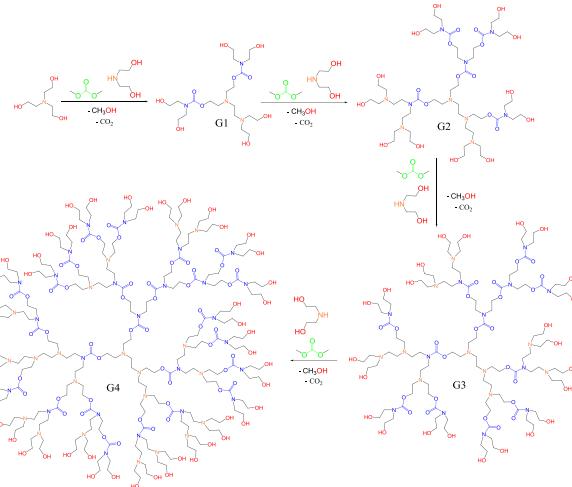


Рис. 1 – Схема синтеза и олигогидроксиэтиламиноэтилуретановых дендримеров (G1–G4)

Fig. 1 – Scheme of synthesis and oligohydroxyethylaminoethylurethane dendrimers (G1–G4)

ЯМР ^1H спектроскопия подтвердила структуру синтезированных олигогидроксиэтиламиноэтилуретановых дендримеров (G1–G4, рис. 1 и 2, таблица 1) и трансформацию 1 (G1), 3 (G2), 5 (G3), 11 (G4) уретановых групп в аминогруппы за счет отщепления углекислого газа. Отсутствие паразитных пиков в спектрах свидетельствует о высокой химической чистоте дендримеров (>98%).

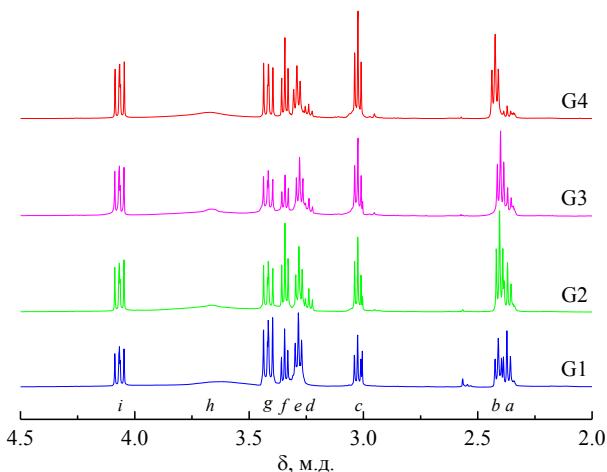


Рис. 2 – ЯМР ^1H спектры дендримеров (G1–G4)

Fig. 2 – ^1H NMR spectra of dendrimers (G1–G4)

Расчет числа терминальных гидроксильных групп и молекулярной массы (M_n) выполнен по соотношению интегральной интенсивности сигналов метиленовых и гидроксильных протонов (таблица 2). Экспоненциальный рост числа OH групп (увеличение в

2 раза с каждым поколением) соответствует идеальной дендритной архитектуре соединений (G1-G4). Количественное определение гидроксильных групп в дендримерах (G1-G4) ацетилированием дало результаты (таблица 2), совпадающие с данными ЯМР спектроскопии. Отклонение для соединения (G4), скорее всего, связано с частичной стерической блокировкой

Таблица 1 – Характеристические сигналы протонов

Table 1 – Characteristic signals of protons

| № | δ , ppm | | | | Фрагменты | Литература |
|---|----------------|-----------|-----------|------------|--|------------|
| | G1 | G2 | G3 | G4 | | |
| a | 2.35–2.39 | 2.34–2.39 | 2.34–2.38 | 2.33–2.39 | $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ | [32] |
| b | 2.39–2.43 | 2.39–2.43 | 2.38–2.43 | 2.39–2.46 | $\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | [32] |
| c | 2.99–3.05 | 3.00–3.05 | 3.00–3.07 | 3.00–3.06 | NCH_2 | [32] |
| d | - | 3.21–3.26 | 3.22–3.26 | 3.22–3.26 | $\text{C}(\text{O})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{N}$ | [33] |
| e | 3.2–3.32 | 3.26–3.31 | 3.26–3.31 | 3.263–3.32 | $\text{C}(\text{O})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | [33] |
| f | 3.32–3.37 | 3.31–3.37 | 3.32–3.38 | 3.32–3.36 | $\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | [32] |
| g | 3.38–3.45 | 3.38–3.46 | 3.38–3.46 | 3.38–3.45 | $\text{C}(\text{O})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | [33] |
| h | 3.51–3.75 | 3.56–3.76 | 3.57–3.77 | 3.59–3.77 | OH | [33] |
| i | 4.03–4.10 | 4.03–4.10 | 4.04–4.11 | 4.03–4.10 | $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{N}$ | [33] |

Таблица 2 – Корреляция структуры и молекулярной массы дендримеров (G1-G4)

Table 2 – Correlation of structure and molecular weight of dendrimers (G1-G4)

| Генерация | Число OH групп | | Молекулярная масса (M_n), г·моль $^{-1}$ |
|-----------|------------------|-------------|--|
| | ЯМР ^1H | Титриметрия | |
| 1 | 6 | 6 | 498 |
| 2 | 12 | 12 | 1152 |
| 3 | 24 | 24 | 2504 |
| 4 | 48 | 47 | 5164 |

Наблюдаемые химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{13}C согласуются с ожидаемыми структурами дендримеров (рис. 3, таблица 3). Распределение сигналов в области 40–65 м.д. свидетельствует о многочисленных sp^3 -гибридизованных атомах углерода, связанных с азотом и кислородом, что типично для дендритных уретановых и аминных систем. Высокое поле сигнала карбонильного углерода подтверждает сохранность функциональной группы $\text{C}=\text{O}$. Таким

образом, спектры ЯМР ^{13}C служат убедительным доказательством структуры синтезированных дендримеров (G1-G4) и отсутствия побочных продуктов.

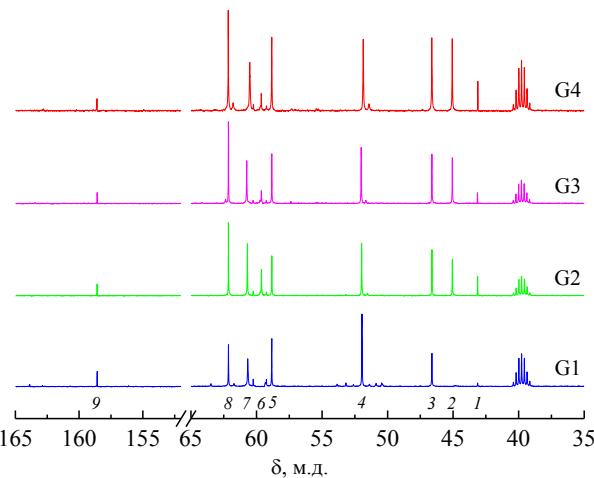


Рис. 3 – ЯМР ^{13}C спектры дендримеров (G1-G4)

Fig. 3 – ^{13}C NMR spectra of dendrimers (G1-G4)

Таблица 3 – Характеристические сигналы углеродов

Table 3 – Characteristic signals of carbons

| № | δ , ppm | | | | Фрагменты | Литература |
|---|----------------|--------|--------|--------|--|------------|
| | G1 | G2 | G3 | G4 | | |
| 1 | - | 43.13 | 43.14 | 43.14 | $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NC}(\text{O})$ | [32] |
| 2 | - | 45.06 | 45.06 | 45.06 | $\text{C}(\text{O})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NC}(\text{O})$ | [32] |
| 3 | 46.62 | 46.61 | 46.62 | 46.62 | $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ | [32, 34] |
| 4 | 51.98 | 51.98 | 52.01 | 52.01 | $\text{C}(\text{O})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ | [32, 34] |
| 5 | 58.83 | 58.83 | 58.83 | 58.83 | $\text{C}(\text{O})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | [32] |
| 6 | - | 59.62 | 59.63 | 59.63 | $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})$ | [32] |
| 7 | 60.66 | 60.71 | 60.74 | 60.74 | $\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | [34] |
| 8 | 62.14 | 62.15 | 62.15 | 62.15 | $\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | [34] |
| 9 | 158.58 | 158.59 | 158.58 | 158.58 | $\text{C}=\text{O}$ | [33] |

Строение олигогидроксиэтиламиноэтилуретановых дендримеров различных поколений (G1-G4) было дополнительно подтверждено методом ИК спектроскопии, результаты которой представлены на рисунке 4. Анализ спектров показал, что все образцы обладают схожими характерными полосами поглощения, что свидетельствует о сохранении ключевых функциональных групп в структуре дендримеров на всех этапах наращивания поколений. В частности, в области 3718–3051 cm^{-1} наблюдается широкая полоса, соответствующая валентным колебаниям связи O–H. Валентные и деформационные колебания связей C–H в метиленовых группах (CH_2) проявляются в диапазонах 2988–2833 cm^{-1} и 1487–1362 cm^{-1} соответственно, что подтверждает наличие алкильных цепей в молекуле. Полосы валентных колебаний связи C=O, характерные для уретанового фрагмента, зафиксированы в узком интервале 1734–1727 cm^{-1} , свидетельствующем о стабильности и однородности карбонильной группы в структуре дендримеров [35]. Кроме того, в области 1283–1015 cm^{-1} отчетливо проявляется полоса валентных колебаний связи C–O, подтверждающая наличие уретановых и гидроксильных групп [35].

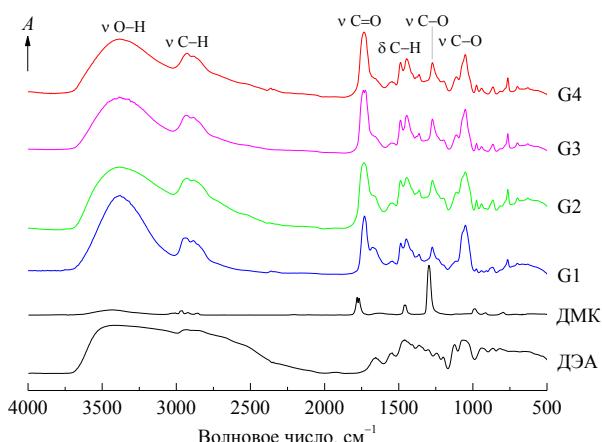


Рис. 4 – ИК спектры диэтаноламина (ДЭА), диметилкарбоната (ДМК) и дендримеров (G1-G4)

Fig. 4 – IR spectra of diethanolamine (DEA), dimethyl carbonate (DMC) and dendrimers (G1-G4)

Исследование термического поведения дендримеров (G1-G4) методами ТГА и ДТА выявило трехстадийный механизм деградации. Олигогидроксиэтиламиноэтилуретаны сохраняют стабильность до температуры 104–106 °C. При дальнейшем нагревании начинается разложение уретановых сегментов с выделением углекислого газа вплоть до 200 °C, сопровождающееся потерей массы на 12–17%. Основная деструкция соединений происходит с максимальной скоростью в области 251–278 °C (от -7.67 до $-8.55\% \cdot \text{мин}^{-1}$), а остаточное разложение с максимальной скоростью при $\sim 380^\circ\text{C}$ (от -1.06 до $-3.98\% \cdot \text{мин}^{-1}$).

Результаты энергодисперсионного анализа дендримеров (G1-G4) подтверждают соответствие элементного состава синтезированных соединений их теоретическим брутто-формулам. Для первой генера-

ции с брутто формулой $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_{10}$ содержание элементов составило: углерод - 49.35 %, азот - 10.47 %, кислород - 33.58 %; для второй генерации ($\text{C}_{47}\text{H}_{96}\text{N}_{10}\text{O}_{22}$) - C 49.47 %, N 11.33 %, O 29.66 %; для третьей ($\text{C}_{102}\text{H}_{204}\text{N}_{22}\text{O}_{48}$) - C 49.59 %, N 11.02 %, O 29.46 %; и для четвертой генерации ($\text{C}_{211}\text{H}_{420}\text{N}_{46}\text{O}_{98}$) - C 49.68 %, N 11.34 %, O 30.77 %. В целом, элементный анализ подтвердил правильность состава дендримеров, что свидетельствует о высокой чистоте и успешности синтеза на всех этапах генерационного роста.

Заключение

Синтезированы олигогидроксиэтиламиноэтилуретановые дендримеры первой–четвертой генераций (G1-G4) дивергентным методом в две стадии. Дендример первой генерации (G1) синтезирован реакцией триэтаноламина с тремя молями диметилкарбоната и диэтаноламина в виде темно-янтарной смолы с выходом 97.4%. Аналогично синтезированы дендримеры (G2-G4) с использованием стехиометрического количества диметилкарбоната и диэтаноламина в соотношениях 1:6, 1:12 и 1:24 соответственно, с выходами 98.2%, 98.5% и 98.8%. Они представляют собой смолы красно-коричневого (G2) и темно-коричневого цвета (G3, G4) с характерным сладковатым запахом.

Структура дендримеров подтверждена методами ЯМР (^1H , ^{13}C), ИК спектроскопией, титриметрией и элементным анализом. По данным ЯМР ^1H и титриметрии количество гидроксильных групп в дендримерах (G1-G4) составляет 6, 12, 24 и 48, а молекулярные массы – 498, 1152, 2504 и 5164 г/моль соответственно. Установлено, что в процессе синтеза происходит частичное декарбоксилирование дендримеров с отщеплением 1 (G1), 3 (G2), 5 (G3) и 11 (G4) молекул CO_2 и превращением уретановых групп в аминогруппы. Дендримеры термически стабильны до 104–106 °C, они имеют аморфное фазовое состояние.

Дальнейшие исследования будут направлены на изучение возможности использования олигогидроксиэтиламиноэтилуретановых дендримеров в качестве полидентатных лигандов в катализитических системах.

Благодарности

Работа выполнена за счет гранта Академии наук Республики Татарстан, предоставленного молодым кандидатам наук (постдокторантам) с целью защиты докторской диссертации, выполнения научно-исследовательских работ, а также выполнения трудовых функций в научных и образовательных организациях Республики Татарстан в рамках Государственной программы Республики Татарстан «Научно-технологическое развитие Республики Татарстан» (Соглашение №116/2024-ПД).

Литература

1. M. Pérez-Ferreiro, A.M. Abelairas, A.Criado, I.J. Gómez, J. Mosquera, *Polym.*, **15** (22), 4369 (2023).
2. M. Gauthier, *Tailor. Polym. App.*, 43-61 (2020).
3. D. Astruc, *Chem. Commun.*, **59** (48), 7321-7345 (2023).

4. M. Nikzamir, Y. Hanifehpour, A. Akbarzadeh, Y. Panahi, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mat.*, **31** (6), 2246-2261 (2021).
5. A.S. Chauhan, *Molec.*, **23** (4), 938 (2018).
6. E. Karakhanov, A. Maximov, A. Zolotukhina, *Polym.*, **14** (5), 981 (2022).
7. Z. Bober, D. Bartusik-Aebisher, D. Aebisher, *Molec.*, **27** (10), 3237 (2022).
8. A.B. Cook, S. Perrier, *Adv. Func. Mat.*, **30** (2), 1901001 (2020).
9. Z. Lyu, L. Ding, A.T. Huang, C.L. Kao, L. Peng, *Mat. Tod. Chem.*, **13**, 34-48 (2019).
10. H. Viltres, Y.C. López, C. Leyva, N.K. Gupta, A.G. Narango, P. Acevedo-Peña, A. Sanchez-Diazf, J. Bae, K.S. Kim, *J. Mol. Liq.*, **334**, 116017 (2021).
11. D. Kaur, K. Jain, N.K. Mehra, P. Kesharwani, N.K. Jain, *J. Nanopart. Res.*, **18**, 1-14 (2016).
12. V. Singh, A. Sahebkar, P. Kesharwani, *Eur. Polym. J.*, **158**, 110683 (2021).
13. N. Gogulapati, B.V. Manalan, R.R. Nadendla, *Asian J. Pharm. Pharmacol.*, **6**, 190-203 (2020).
14. A. Idris, B. Mamba, U. Feleni, *Mat. Chem. Phys.*, **4**, 122641 (2020).
15. E. Murugan, I. Pakrudheen, *Sci. Adv. Mat.*, **7** (5), 891-901 (2015).
16. A. Ganjalinia, S. Akbari, A. Solouk, *J. Macromol. Sci. A*, **58** (7), 433-447 (2021).
17. H. Filik, A.A. Avan, *Curr. Med. Chem.*, **28** (18), 3490-3513 (2021).
18. B. Maleki, S. Sheikh, *RSC Advances*, **5** (54), 42997-43005 (2015).
19. R. Sharma, I. Zhang, T.C. Shiao, G.M. Pavan, D. Maysinger, R. Roy, *Nanoscale*, **8** (9), 5106-5119 (2016).
20. S.H. Pyo, J. H.Park, T.S. Chang, R. Hatti-Kaul, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, **5**, 61-66 (2017).
21. P. Tundo, M. Musolino, F. Aricò, *Green Chem.*, **20** (1), 28-85 (2018).
22. P. Tundo, F. Aricò, *ChemSusChem.*, **16** (23), e202300748 (2023).
23. S. Sathiyaraj, K.A. Kumar, A.K. Jailani Shanavas, A.S. Sultan Nasar, *Chemistry Select.*, **2** (24), 7108-7116 (2017).
24. I. Bargathulla, B.A. Ashwaq, S. Sathiyaraj, A.S. Nasar, *Eur. Polym. J.*, **153**, 110491 (2021).
25. Г.А. Кутырев, А.Ф. Максимов, А-М.П. Эрнандес, М.П. Кутырева, А.Р. Гатаулина, *Вестник технологического университета*, **21** (9), 69-73 (2018).
26. А. Вагапова, А. Максимов, Е. Карапин, Г. Кутырев, *Discov. Mater.*, **5** (1), 44 (2025).
27. А. Максимов, А. Вагапова, М. Кутырева, Г. Кутырев, *J. Mol. Struct.*, **1258**, 132575 (2022).
28. М.П. Кутырева, А.Ф. Максимов, А.М. Эрнандес, А.А. Жукова, А.Р. Гатаулина, Г.А. Кутырев, *Журнал общей химии*, **90** (2), 297-303 (2020); М.Р. Кутырева, А.Р. Гатаулина, А.Ф. Максимов, А-М.Р. Эрнандес, А.А. Жукова, Г.А. Кутырев, *Russ. J. Gen. Chem.*, **90** (2), 268-273 (2020).
29. А.Ф. Максимов, Б.Р. Яруллин, Х.Э. Харлампи迪, М.П. Кутырева, Г.А. Кутырев, *Вестник технол. ун-та*, **27** (3), 41-46 (2024).
30. Н.Х. Мухаметова, А.Ф. Максимов, Б.Р. Яруллин, М.А. Бочков, Г.А. Кутырев, Э.А. Карапин, Х.Э. Харлампи迪, *Вестник технол. ун-та*, **27** (7), 33-38 (2024).
31. Н.Х. Мухаметова, А.Ф. Максимов, М.А. Бочков, Г.А. Кутырев, Э.А. Карапин, Х.Э. Харлампиди, *Вестник технол. ун-та*, **27** (10), 33-38 (2024).
32. A.J. Clark, J. Echenique, D.M. Haddleton, A. Straw, P.C. Taylor, *J. Org. Chem.*, **66** (25), 8687-8689 (2001).
33. M.B. Fevre, J.L. Hedrick, V.W.L. Ng, R.J. Ono, S. Venkataraman, Z.X. Voo, Y.Y. Yang, US 009860A1 (2016).
34. S. Chen, S. Chen, Y. Zhang, H. Chai, L. Qin, Y. Gong, *Int. J. Greenhouse Gas Contr.*, **39**, 166-173 (2015).
35. S. Veerapandian, A.S. Nasar, *RSC Adv.*, **5** (5), 3799-3806 (2015).

References

1. M. Pérez-Ferreiro, A.M. Abelairas, A.Criado, I.J. Gómez, J. Mosquera, *Polym.*, **15** (22), 4369 (2023).
2. M. Gauthier, *Tailor. Polym. App.*, 43-61 (2020).
3. D. Astruc, *Chem. Commun.*, **59** (48), 7321-7345 (2023).
4. M. Nikzamir, Y. Hanifehpour, A. Akbarzadeh, Y. Panahi, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mat.*, **31** (6), 2246-2261 (2021).
5. A.S. Chauhan, *Molec.*, **23** (4), 938 (2018).
6. E. Karakhanov, A. Maximov, A. Zolotukhina, *Polym.*, **14** (5), 981 (2022).
7. Z. Bober, D. Bartusik-Aebisher, D. Aebisher, *Molec.*, **27** (10), 3237 (2022).
8. A.B. Cook, S. Perrier, *Adv. Func. Mat.*, **30** (2), 1901001 (2020).
9. Z. Lyu, L. Ding, A.T. Huang, C.L. Kao, L. Peng, *Mat. Tod. Chem.*, **13**, 34-48 (2019).
10. H. Viltres, Y.C. López, C. Leyva, N.K. Gupta, A.G. Narango, P. Acevedo-Peña, A. Sanchez-Diazf, J. Bae, K.S. Kim, *J. Mol. Liq.*, **334**, 116017 (2021).
11. D. Kaur, K. Jain, N.K. Mehra, P. Kesharwani, N.K. Jain, *J. Nanopart. Res.*, **18**, 1-14 (2016).
12. V. Singh, A. Sahebkar, P. Kesharwani, *Eur. Polym. J.*, **158**, 110683 (2021).
13. N. Gogulapati, B.V. Manalan, R.R. Nadendla, *Asian J. Pharm. Pharmacol.*, **6**, 190-203 (2020).
14. A. Idris, B. Mamba, U. Feleni, *Mat. Chem. Phys.*, **4**, 122641 (2020).
15. E. Murugan, I. Pakrudheen, *Sci. Adv. Mat.*, **7** (5), 891-901 (2015).
16. A. Ganjalinia, S. Akbari, A. Solouk, *J. Macromol. Sci. A*, **58** (7), 433-447 (2021).
17. H. Filik, A.A. Avan, *Curr. Med. Chem.*, **28** (18), 3490-3513 (2021).
18. B. Maleki, S. Sheikh, *RSC Advances*, **5** (54), 42997-43005 (2015).
19. R. Sharma, I. Zhang, T.C. Shiao, G.M. Pavan, D. Maysinger, R. Roy, *Nanoscale*, **8** (9), 5106-5119 (2016).
20. S.H. Pyo, J. H.Park, T.S. Chang, R. Hatti-Kaul, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, **5**, 61-66 (2017).
21. P. Tundo, M. Musolino, F. Aricò, *Green Chem.*, **20** (1), 28-85 (2018).
22. P. Tundo, F. Aricò, *ChemSusChem.*, **16** (23), e202300748 (2023).
23. S. Sathiyaraj, K.A. Kumar, A.K. Jailani Shanavas, A.S. Sultan Nasar, *Chemistry Select.*, **2** (24), 7108-7116 (2017).
24. I. Bargathulla, B.A. Ashwaq, S. Sathiyaraj, A.S. Nasar, *Eur. Polym. J.*, **153**, 110491 (2021).
25. G.A. Kutyrev, A.F. Maksimov, A-M.P. Hernandez, M.P. Kutyreva, A.R. Gataulina, *Herald of Technological University*, **21** (9), 69-73 (2018).
26. А. Вагапова, А. Максимов, Е. Карапин, Г. Кутырев, *Discov. Mater.*, **5** (1), 44 (2025).
27. А. Максимов, А. Вагапова, М. Кутырева, Г. Кутырев, *J. Mol. Struct.*, **1258**, 132575 (2022).
28. М.Р. Кутырева, А.Ф. Максимов, А.М. Hernandez, А.А. Жукова, А.Р. Гатауллина, Г.А. Кутырев, *Russ. J. Gen. Chem.*, **90** (2), 297-303 (2020); М.Р. Кутырева, А.Р. Гатауллина, А.Ф. Максимов, А-М.Р. Эрнандес, А.А. Жукова, Г.А. Кутырев, *Russ. J. Gen. Chem.*, **90** (2), 268-273 (2020).
29. А.Ф. Максимов, Б.Р. Яруллин, Kh.E. Kharlampidi, М.Р. Кутырева, Г.А. Кутырев, *Herald of Technological University*, **27** (3), 41-46 (2024).
30. Н.Х. Мухаметова, А.Ф. Максимов, Б.Р. Яруллин, М.А. Бочков, Г.А. Кутырев, Е.А. Карапин, Kh.E. Kharlampidi, *Herald of Technological University*, **27** (7), 33-38 (2024).

31. N.H. Mukhametova, A.F. Maksimov, M.A. Bochkov, G.A. Kutyrev, E.A. Karalin, Kh.E. Kharlampidi, *Herald of Technological University*, **27** (10), 33–38 (2024).
32. A.J. Clark, J. Echenique, D.M. Haddleton, A. Straw, P.C. Taylor, *J. Org. Chem.*, **66** (25), 8687–8689 (2001).
33. M.B. Fevre, J.L. Hedrick, V.W.L. Ng, R.J. Ono, S. Venkataraman, Z.X. Voo, Y.Y. Yang, US 009860A1 (2016).
34. S. Chen, S. Chen, Y. Zhang, H. Chai, L. Qin, Y. Gong, *Int. J. Greenhouse Gas Contr.*, **39**, 166–173 (2015).
35. S. Veerapandian, A.S. Nasar, *RSC Adv.*, **5** (5), 3799–3806 (2015).

© **А. Ф. Максимов** – к.х.н., старший преподаватель кафедры Общей химической технологии (ОХТ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, maximov1994aleksey1221@yandex.ru; **М. А. Сажина** – студент кафедры ОХТ, КНИТУ, sazhinama28@mail.ru; **К. М. А. Бочкин** – ассистент кафедры ОХТ, КНИТУ, BochkovMA@corp.knrtu.ru; **М. П. Кутырева** – к.х.н., доцент кафедры НХ, Казанский федеральный университет, Казань, Россия, mkutyreva@mail.ru; **Г. А. Кутырев** – д.х.н., профессор кафедры ТППКМ, КНИТУ, genkutyreva@mail.ru.

© **A. F. Maksimov** – PhD (Chemical Sci.), Senior Lecturer, Department of General Chemical Technology (GChT), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kaszan, Russia, maximov1994aleksey1221@yandex.ru; **M. A. Sazhina** – Student, the GChT department KNRTU, sazhinama28@mail.ru; **M. A. Bochkov** – Assistant of the GChT department KNRTU, BochkovMA@corp.knrtu.ru; **M. P. Kutyreva** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Department of Inorganic Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia, mkutyreva@mail.ru; **G. A. Kutyreva** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor of the Department of Processing Technology of Polymers and Composite Materials, KNRTU, genkutyreva@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 01.06.25.

Дата принятия рукописи в печать – 11.07.25.

Р. А. Перелыгина, И. А. Старостина, К. Б. Вернигоров,
В. В. Бушков, В. И. Машуков, Р. М. Зиятдинова,
Ю. Г. Галиметдинов, Х. С. Абзальдинов, Ю. М. Казаков, О. В. Стоянов

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОСТАВА НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ МЕТОДАМИ ИК- И ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

Ключевые слова: нефтеполимерные смолы, спектроскопия, типы протонов, ароматические структуры, двойные связи.

Нефтеполимерные смолы (НПС) имеют большое прикладное значение в качестве модифицирующих добавок для улучшения физико-механических свойств и термостабильности полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА), а также усиления адгезионного взаимодействия СЭВА со стальными субстратами. На основании полученных ранее результатов сделано предположение о том, что термостабилизирующее влияние НПС на окисление полиолефинов связано с наличием протонов в составе смол. Однако, задача определения типов протонов, способствующих повышению термостабильности композиционных материалов, представляется весьма сложной ввиду того, что нефтеполимерные смолы не имеют стехиометрической формулы. Наиболее достоверные результаты оценки состава НПС возможно получить при совместном использовании спектроскопических методов, в частности, ИК и ЯМР. В связи с вышеуказанным исследование состава смол двумя взаимодополняющими спектральными методами (ИК и ЯМР) представляется актуальной задачей. Показано, что метод ЯМР-спектроскопии не позволяет точно дифференцировать содержание ароматических структур, предоставляя только их общее содержание согласно интегральной кривой. Олефиновые протоны (т.е. содержание двойных связей) определяются по химическому сдвигу в области 4-6,2 млн^{-1} , однако при этом не учитываются протоны в основании норборненовых мостиков, оценить содержание которых затруднительно, поскольку их сигнал накладывается на сигнал метильных и метиленовых протонов в α -положении бензольного кольца. При использовании метода ИК МНПВО сложности появляются при интерпретации сигналов, обусловленных окислением образцов и адсорбцией их поверхностью атмосферных примесей. Тем не менее, совместное использование того и другого метода дает непротиворечивую и более детальную информацию о составе НПС. Совокупностью двух методов подтверждено, что все исследованные смолы содержат протоны, которые могут принимать участие в процессах термостабилизации полиолефиновых композиционных материалов.

R. A. Perelygina, I. A. Starostina, K. B. Vernigorov,
V. V. Bushkov, V. I. Mashukov, R. M. Ziyatdinova,
Yu. G. Galyametdinov, Kh. S. Abzaldinov, Yu. M. Kazakov, O. V. Stoyanov

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE COMPOSITION OF PETROLEUM POLYMER RESINS BY METHODS OF IR- AND NMR-SPECTROSCOPY

Keywords: petroleum polymer resins, spectroscopy, proton types, aromatic structures, double bonds.

Petroleum polymer resins (PPR) are of great practical importance as modifying additives for improving the physical and mechanical properties and thermal stability of high-pressure polyethylene (LDPE) and ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA), as well as enhancing the adhesive interaction of EVA with steel substrates. Based on the previously obtained results, it was assumed that the thermally stabilizing effect of PPR on the oxidation of polyolefins is associated with the presence of protons in the resins. However, the task of determining the types of protons that contribute to increasing the thermal stability of composite materials seems to be very difficult due to the fact that petroleum polymer resins do not have a stoichiometric formula. The most reliable results of assessing the composition of PPR can be obtained by combining spectroscopic methods, in particular, IR and NMR. In connection with the above, the study of the composition of resins by two complementary spectral methods (IR and NMR) seems to be an urgent task. It is shown that the NMR spectroscopy method does not allow for precise differentiation of the content of aromatic structures, providing only their total content according to the integral curve. Olefin protons (i.e. the content of double bonds) are determined by the chemical shift in the range of 4-6.2 ppm, but this does not take into account the protons at the base of norbornene bridges, the content of which is difficult to estimate, since their signal is superimposed on the signal of methyl and methylene protons in the α -position of the benzene ring. When using the IR ATR method, difficulties arise in interpreting signals due to oxidation of samples and adsorption of atmospheric impurities by their surface. Nevertheless, the combined use of both methods provides consistent and more detailed information on the composition of NPS. The combination of the two methods confirmed that all the studied resins contain protons that can participate in the processes of thermal stabilization of polyolefin composite materials.

Введение

Известно, что широко применяемые в настоящее время нефтеполимерные смолы (НПС) не имеют стехиометрической формулы и поэтому их состав можно оценить только посредством различных аналитических спектроскопических методов, к которым

относятся, в частности, ИК и ЯМР. Разумеется, о составе можно судить, зная фракции, участвующие в реакции полимеризации, однако в данном случае оценка получается весьма приблизительной, поскольку часть продуктов удаляется из полимеризата путем отгонки.

Ранее нами было проведено детальное исследование состава 17-ти НПС самых разнообразных марок с применением метода ^1H -ЯМР. Анализ типов протонов, входящих в состав смол, был проведен согласно Ю. Думскому с соавторами [1, 2]. Были выделены смолы, которые можно отнести к ароматическим, алифатическим или смешанным типам [3-6]. Кроме этого, обнаружено, что при добавлении НПС к полиолефинам – полиэтилену высокого давления (ПЭВД) и сополимеру этилена с винилацетатом (СЭВА) происходит возрастание физико-механических свойств композиционных материалов. Для СЭВА модификация смолами приводит также к усилению адгезионного взаимодействия со стальными субстратами [7]. Наконец, у указанных композитов улучшается термостабильность – сокращаются тепловые потери при термодеструкции и температура начала потери массы сдвигается в область более высоких температур. [6, 8-11]. Однако механизм работы смол в качестве антиоксидантов остался до конца не выяснен. Представляло интерес установить, какие именно протоны способствуют повышению термостабильности композиционных материалов и какие типы смол наиболее эффективно использовать в качестве термостабилизаторов полиолефинов.

Кроме этого, ЯМР-анализ НПС, а именно, расчет содержания различных типов протонов, проводится, как правило, на основании интегральной характеристики и дает только самую общую информацию о предполагаемом составе смол.

Анализ состава смол проводился также посредством ИК-спектроскопии [12, 13]. Одновременный анализ НПС посредством ИК- и ЯМР-спектроскопии осуществлен Ю.В. Думским [14] для некоторых отечественных смол марки Пиропласт, что дало возможность сравнительной оценки их составов. Однако таким образом был проведен сравнительный анализ только трех НПС.

В связи со сказанным выше, приобретает актуальность исследование состава смол двумя взаимодополняющими спектральными методами (ИК и ЯМР). Дальнейший сравнительный анализ результатов, полученных тем и другим методом, может дать более подробные ответы на вопросы о механизме работы НПС в качестве антиоксидантов.

Экспериментальная часть

В работе исследовались НПС различных марок:

1. НПС $C_{5,9}$ производства Томского нефтехимического комбината с температурой размягчения 75°C и молекулярной массой 700 у. е.

2. ПЛАСТ 2 производства Novotrade Invest AS (Эстония) с температурой размягчения 128°C и цветностью по йодометрической шкале 35 мг I₂/100 см³.

3. НПС 2353 производства Novotrade Invest AS (Эстония) с температурой размягчения 115°C , температурой распада $>250^\circ\text{C}$ и относительной плотностью - 0,997-1,097 г/см³. Растворимость в ароматических и алифатических растворителях – полная.

Образцы для ИК-анализа формировались из раствора в четыреххлористом углероде путем полива на предметное стекло размером 15x15 мм с последующим испарением растворителя. Для ЯМР-анализа

растворы НПС также готовились в четыреххлористом углероде.

Спектры ЯМР ^1H снимали на приборе TeslaBS – 567A с рабочей частотой 100 МГц. В качестве эталонного вещества применялся д-ацетон.

ИК-Фурье спектры МНПВО были сняты на FTIR-спектрометре ALPHA-T S/N 102706 Bruker, оснащенном встроенной приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО – ATR) с германиевым кристаллом. Образцы НПС при одних и тех же условиях были сканированы в спектральном диапазоне 600–4000 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹ в формате поглощения. Температура проведения испытания – 25°C . Число сканов 48. Необходимые функции для управления прибором контролировались программным обеспечением OPUS.

Обсуждение результатов

Обзорные ЯМР-спектры НПС 3-х марок – 2353, Пласт 2 и $C_{5,9}$ приведены на рис. 1.

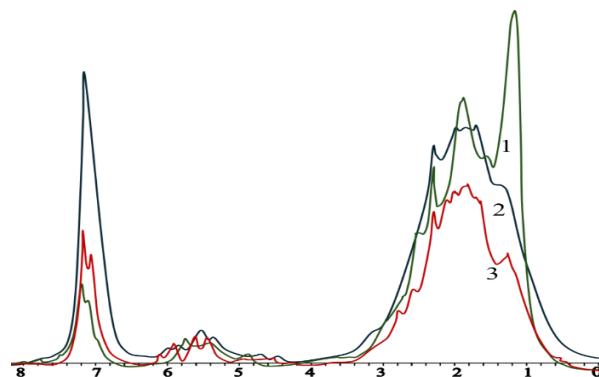


Рис. 1 – ^1H -ЯМР-спектры НПС марок $C_{5,9}$ (1), 2353 (2), Пласт 2 (3)

Fig. 1 – ^1H -NMR spectra of PPR grades $C_{5,9}$ (1), 2353 (2), Plast 2 (3)

Далее, на рис 2 приведены ИК-спектры тех же смол. Согласно полученным ЯМР-спектрам и литературным данным [2], было подсчитано процентное содержание шести типов протонов, встречающихся в смолах, которое представлено в таблице 1.

Таблица 1 – Содержание протонов в смолах

Table 1 – Proton content in resins

| Нормализованные интенсивности различных типов протонов, % | Образец НПС | | |
|--|-------------|--------|-----------|
| | 2353 | ПЛАСТ2 | $C_{5,9}$ |
| Ароматические | 22,28 | 11,89 | 15,93 |
| Олефиновые | 7,98 | 11,89 | 6,37 |
| Метильные и метиленовые в α -положении к бензольному кольцу | 20,25 | 31,72 | 17,2 |
| Метиновые парафинов и нафтенов | 22,59 | 25,38 | 19,75 |
| Метиленовые парафинов и нафтенов | 17,89 | 11,89 | 14,65 |
| Метильные | 8,48 | 10,09 | 23,57 |

В большинстве марок НПС не подлежит сомнению присутствие ароматических структур [2]. Поэтому для объяснения термостабилизирующих способностей НПС в ранних наших работах предположено [8-11], что протоны, особенно связанные с фрагментами ароматического и циклического строения, имеют иную реакционную способность в процессах окислительной деструкции, чем протоны молекул полиолефинов и могут принимать активное участие в этих процессах. Они при присоединении к макрорадикалам образуют малоактивные соедине-

ния благодаря ароматическому и циклическому строению и тем самым подавляют протекание термоокислительных процессов на стадии обрыва цепи [6]. Кроме этого, одним из факторов, способствующих снижению термоокислительных процессов в композиционных материалах, является наличие в составе НПС двойных связей, которые в большой степени подвержены окислению, что приводит к конкурирующему влиянию смол в процессах взаимодействия с кислородом.

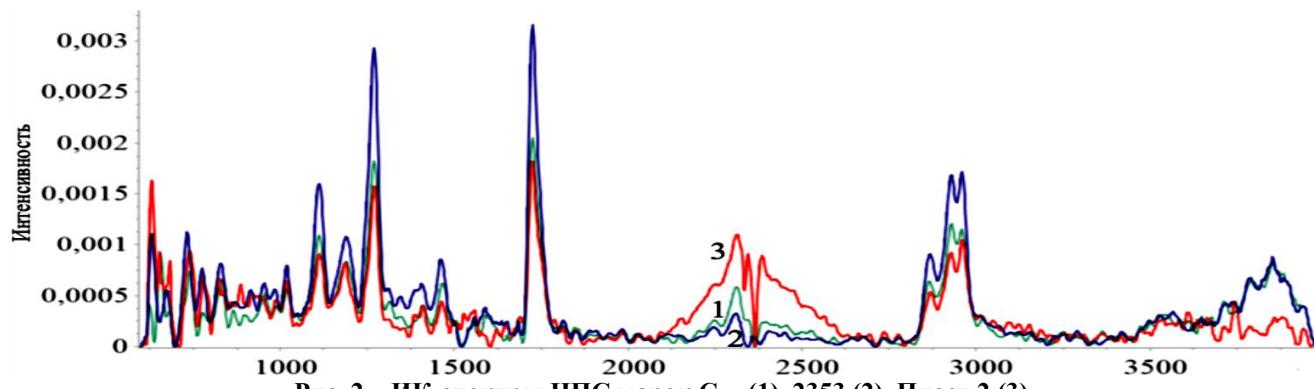


Рис. 2 – ИК-спектры НПС марок C5.9 (1), 2353 (2), Пласт 2 (3)

Fig. 2 – IR spectra of PPR grades C5.9 (1), 2353 (2), Plast 2 (3)

Полученные ИК-спектры свидетельствуют о значительном окислении поверхности НПС, которое, очевидно, происходит во время удаления растворителя в атмосфере воздуха и последующего хранения. Так, сильный сигнал в области 1720 cm^{-1} , а также серия полос в интервале $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ говорят о наличии карбонильных и эфирных структур. Наличие карбонильных групп в ^1H ЯМР-спектрах выделить затруднительно, поскольку соседние протоны дают сдвиги в области $2,2\text{--}2,5\text{ млн}^{-1}$, и они перекрываются сигналом от метильных и метиленовых протонов в α -положении к бензольному кольцу ($2,0\text{--}3,6\text{ млн}^{-1}$).

При этом следы растворителя (четыреххлористого углерода) в пленках не обнаружены (пик при 800 cm^{-1}). Как уже было сказано, окисление НПС происходит по двойным связям [1]. Исследование, проведенное методом ^1H ЯМР-спектроскопии выявило наличие двойных связей во всех исследованных смолах (см. таблицу 1, содержание олефиновых протонов). Кроме этого, НПС содержат протоны в основании мостика норборненовых структур, двойная связь которого раскрывается при полимеризации и окислении [13]. О наличии двойных связей, обусловленных присутствием мостиковых норборненовых структур, свидетельствует область $1580\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ на ИК-, а также область $2,3\text{--}2,8\text{ млн}^{-1}$ на ЯМР-спектрах. Как следует из рисунков 1-2, оба метода регистрируют наличие данных двойных связей.

Заслуживает особого внимания область $2000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$, в которой каждый образец обнаруживает две широкие полосы при $\nu=2300$ и $\nu=2400\text{ cm}^{-1}$, наибольшей интенсивности достигающие в случае НПС Пласт 2. Для органических соединений в данной области наблюдаются лишь специфические

пики, связанные с присутствием в составе исследуемых соединений азота, серы или фосфора. В нашем случае НПС не содержат указанных веществ и поэтому, скорее всего, наблюдаемые в данной области полосы обусловлены присутствием атмосферного углекислого газа, что особенно становится заметно при использовании метода МНПВО вследствие адсорбции CO_2 поверхностью образцов.

Наконец, рассмотрим сигналы, связанные с колебаниями ароматических структур, которые могут встречаться в ИК-спектрах НПС. Согласно Ю.В. Думскому с соавторами [2], полосы при 1490 и 1595 cm^{-1} относятся к скелетным колебаниям ароматического цикла, область $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ может соответствовать сигналам от деформационных колебаний незамещенных связей С-Н в ароматическом кольце. Ароматические структуры, согласно А.Х. Купцову [15], дают множественные полосы в области $\nu=700\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, С=С валентные колебания ароматических циклов проявляются при $1580\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ и, кроме этого, на частотах $3000\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ происходят колебания ароматических группировок =С-Н.

На рисунке 3 представлена область ИК-спектров НПС $750\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$, откуда следует наличие в смолах указанных сигналов.

Так, у каждого образца регистрируются узкие пики на волновых числах $\nu=740\text{--}775$ и $\nu=1020\text{--}1045\text{ cm}^{-1}$, относящиеся к колебаниям монозамещенных и ортодизамещенных ароматических циклов. Таким образом, в исследованных смолах имеются ароматические ди- и монозамещенные соединения, при этом дизамещенных ароматических группировок несколько больше.

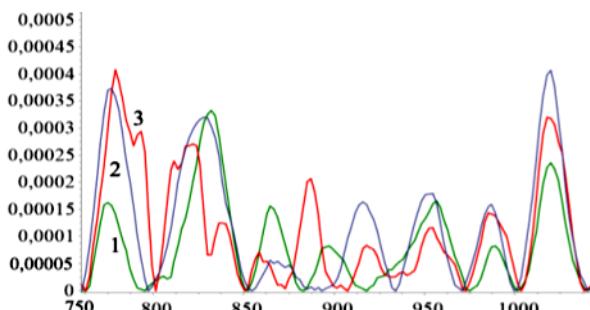


Рис. 3 – Область колебаний ароматических структур 750–1050 cm^{-1} в НПС марок C₅₋₉ (1), 2353 (2), Пласт 2 (3)

Fig. 3 – Vibration range of aromatic structures 750–1050 cm^{-1} in PPR grades C₅₋₉ (1), 2353 (2), Plast 2 (3)

Относительные интенсивности некоторых сигналов, в том числе от ароматических структур, представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Интенсивности некоторых характеристических полос НПС

Table 2 - Intensities of some characteristic bands of the PPR

| Интенсивности, $\times 10^3$ | 2353 | ПЛАСТ 2 | C ₅₋₉ |
|--|--------|---------|------------------|
| Ароматические =C–H 3015,38 cm^{-1} | 0,2944 | 0,3015 | 0,2633 |
| Ароматические C=C 1590,9 cm^{-1} | 0,3784 | 0,0973 | 0,3075 |
| Деформационные –CH ₃ 1386 cm^{-1} | 0,5536 | 0,3121 | 0,2504 |
| Ароматические орто-диазамещенные 1019 cm^{-1} | 0,7906 | 0,637 | 0,5659 |
| Ароматические монозамещенные 775 cm^{-1} | 0,764 | 0,6103 | 0,3271 |
| Валентные =CH ₂ 2929 cm^{-1} | 1,717 | 1,046 | 1,15 |

Протоны, входящие в состав ароматических фрагментов, на ЯМР-спектрах дают химические сдвиги в области 6,2–8,0 млн⁻¹. Исходя из этих данных, наиболее «ароматической» является смола марки 2353 (см. таблицу 1). Однако протоны метильных и метиленовых групп и находящиеся в α -положении бензольного кольца, также дают вклад в ароматические структуры. Поэтому по общему содержанию подобных протонов НПС Пласт 2 даже немного превосходит НПС 2353.

Выводы

На основе полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

1. Каждый из используемых методов наряду с преимуществами имеет ряд недостатков. Так, метод ЯМР-спектроскопии не позволяет точно дифференцировать содержание ароматических структур, а предоставляет только их общее содержание согласно интегральной кривой. Единственно, в отдельной области химических сдвигов находятся метильные и метиленовые протоны в α -положении бензольного кольца, которые также относятся к ароматическим.

2. Олефиновые протоны (т.е. содержание двойных связей) определяются по химическому сдвигу в области 4–6,2 млн⁻¹, однако при этом не учитываются протоны в основании норборненовых мостиков, оценить содержание которых затруднительно, поскольку их сигнал накладывается на сигнал метильных и метиленовых протонов в α -положении бензольного кольца.

3. При использовании метода ИК МНПВО сложности появляются при интерпретации сигналов, обусловленных окислением образцов и адсорбцией их поверхностью атмосферных примесей.

Тем не менее, совместное использование того и другого метода дает непротиворечивую и более детальную информацию о составе НПС. Совокупностью двух методов подтверждено, что все исследованные смолы содержат протоны, которые могут принимать участие в процессах термостабилизации полиолефиновых композиционных материалов.

Литература

- Ю.В. Думский, *Нефтеполимерные смолы*, Химия, Москва, 1988. 168 с.
- Ю.В. Думский, Б.И. Но, Г.М. Бутов, *Химия и технология нефтеполимерных смол*, Химия, Москва, 1999. 312 с.
- Е. Kraus, L. Orf, V. Sitnik, E. Burdova, I. Starostina, O. Stoyanov, *Polym. Eng. Sci.*, **57**, 1028–1032 (2016).
- И.А. Старостина, А.Р. Ефимова, О.В. Стоянов, *Клей. Герметики. Технологии*, **5**, 26–31 (2018).
- И.А. Старостина, А.Р. Ефимова, О.В. Стоянов, *Polym. Sci. Ser. D*, **11**, 369–373 (2019).
- Р.А. Перельгина. Автореф. дисс. канд. техн. наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 2024, 18 с.
- И.А. Старостина, К.Б. Вернигоров, Н.А. Кузина, Р.А. Перельгина, Ю.М. Казаков, О.В. Стоянов, *Клей. Герметики. Технологии*, **3**, 15–20 (2025).
- И.А. Старостина, А.И. Загидуллин, Р.М. Гарипов, С.Н. Русанова, О.В. Стоянов, *Все материалы. Энциклопедический справочник*, **8**, 14–19 (2022).
- И.А. Старостина, А.И. Zagidullin, R.M. Garipov, S.N. Rusanova, O.V. Stoyanov, *Polym. Sci. Ser. D*, **16**, 377–380 (2023).
- И.А. Старостина, А.И. Загидуллин, Р.М. Гарипов, С.Н. Русанова, О.В. Стоянов, *Клей. Герметики. Технологии*, **11**, 10–15 (2022).
- И.А. Старостина, А.И. Zagidullin, R.M. Garipov, S.N. Rusanova, O.V. Stoyanov, *Polym. Sci. Ser. D*, **16**, 340–344 (2023).
- В.П. Лесняк, Л.В. Гапоник, Д.И. Шиман, С.В. Костюк, Ф.Н. Капуцкий, *Химические проблемы создания новых материалов и технологий*, **3**, 204–245 (2008).
- Г.Н. Бондаренко, Л.И. Горбачева, Т.Г. Голенко, В.И. Быков, О.В. Фатеев, К.Л. Маковецкий, *Высокомолекулярные соединения*, Сер. А, **38**, 3, 469–472 (1996).
- Ю.В. Думский. Автореф. дисс. докт. техн. наук, Львов, 1992. 45 с.
- Г.Н. Жижин, А.Х. Купцов, *Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров*. Техносфера, Москва, 2013. 697 с.

References

- Yu.V. Dumsky, *Oil-based polymer resins*, Chemistry, Moscow, 1988. 168 p.
- Yu.V. Dumsky, B.I. No, G.M. Butov, *Chemistry and technology of oil-based polymer resins*, Chemistry, Moscow, 1999. 312 p.

3. E. Kraus, L. Orf, V. Sitnik, E. Burdova, I. Starostina, O. Stoyanov, *Polym. Eng. Sci.*, **57**, 1028-1032 (2016).
4. I.A. Starostina, A.R. Efimova, O.V. Stoyanov, *Adhesives. Sealants. Technologies*, **5**, 26-31 (2018).
5. I.A. Starostina, A.R. Efimova, O.V. Stoyanov, *Polym. Sci. Ser. D*, **11**, 369-373 (2019).
6. R.A. Perelygina. Abstract of dissertation for the degree of Candidate of Technical Sciences, Kazan National Research Technological University, Kazan, 2024, 18 p.
7. I.A. Starostina, K.B. Vernigorov, N.A. Kuzina, R.A. Perelygina, Yu.M. Kazakov, O.V. Stoyanov, *Adhesives. Sealants. Technologies*, **3**, 15-20 (2025).
8. I.A. Starostina, A.I. Zagidullin, R.M. Garipov, S.N. Rusanova, O.V. Stoyanov, *All Materials. Encyclopedic Reference Book*, **8**, 14-19 (2022).
9. I.A. Starostina, A.I. Zagidullin, R.M. Garipov, S.N. Rusanova, O.V. Stoyanov, *Polym. Sci. Ser. D*, **16**, 377-380 (2023).
10. I.A. Starostina, A.I. Zagidullin, R.M. Garipov, S.N. Rusanova, O.V. Stoyanov, *Adhesives. Sealants. Technologies*, **11**, 10-15 (2022).
11. I.A. Starostina, A.I. Zagidullin, R.M. Garipov, S.N. Rusanova, O.V. Stoyanov, *Polym. Sci. Ser. D*, **16**, 340-344 (2023).
12. V.P. Lesnyak, L.V. Gaponik, D.I. Shiman, S.V. Kostyuk, F.N. Kaputsky, *Chemical Problems of Creating New Materials and Technologies*, **3**, 204-245 (2008).
13. G.N. Bondarenko, L.I. Gorbacheva, T.G. Golenko, V.I. Bykov, O.V. Fateev, K.L. Makovetsky, *High-molecular compounds, Ser. A*, **38**, 3, 469-472 (1996).
14. Yu.V. Dumsky. Author's abstract of doctoral dissertation in technical sciences, Lviv, 1992. 45 p.
15. G.N. Zhizhin, A.Kh. Kuptsov, *Fourier-KR and Fourier-IR spectra of polymers*. Tekhnosfera, Moscow, 2013. 697 p.

© **Р. А. Перелыгина** – канд. техн. наук, ассистент каф. Физики, Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, raperelygina@mail.ru; **И. А. Старостина** – д-р хим. наук, доц., проф. каф. Физики КНИТУ, irinastarostina@mail.ru; **К. Б. Вернигоров** – канд. хим. наук, генеральный директор ООО «Сибур ПолиЛаб», Москва, Россия; доц. каф. Технологии пластических масс (ТПМ), КНИТУ, VernigorovKB@sibur.ru; **В. В. Бушков** – директор по развитию и инжинирингу новых технологий ООО «Сибур», Москва, Россия, BushkovVV@sibur.ru, **В. И. Машуков** – канд. хим. наук, ассистент кафедры Физической и коллоидной химии (ФКХ), КНИТУ, ZiyatdinovaRM@corp.knrtu.ru; **Ю. Г. Галиметдинов** – д-р хим. наук, проф., проф. каф. ФКХ, КНИТУ, GalyametdinovYuG@corp.knrtu.ru; **Х. С. Абзальдинов** – канд. хим. наук, доц., доц. каф. ТПМ, КНИТУ, abzaldinov@mail.ru; **Ю. М. Казаков** – д-р техн. наук, доц., ректор, проф. каф. Химии и технологии переработки эластомеров, КНИТУ, **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. ТПМ, КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru.

© **R. A. Perelygina** – PhD (Technical Sci.), Assistant of the Department of Physics, Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, raperelygina@mail.ru, **I. A. Starostina** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Associate Professor, Professor of the Department of Physics, KNRTU, irinastarostina@mail.ru; **K. B. Vernigorov** – PhD (Chemical Sci.), General Manager of LLC «Sibur PolyLab», Moscow, Russia; Associate Professor of Plastics Technology Department, KNRTU, VernigorovKB@sibur.ru; **V. V. Bushkov** – Director of Business Development and New Processes Engineering, LLC «Sibur», Moscow, Russia; **V. I. Mashukov** – PhD (Chemical Sci.), Director of Application Development of LLC «Sibur PolyLab», Moscow, Russia; **R. M. Ziyatdinova** – PhD (Chemical Sci.), Assistant of the Department of Physical and Colloid Chemistry (PCC), KNRTU, ZiyatdinovaRM@corp.knrtu.ru; **Yu. G. Galyametdinov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Professor of the PCC department, KNRTU, GalyametdinovYuG@corp.knrtu.ru; **Kh. S. Abzaldinov** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Associate Professor of Plastics Technology Department, KNRTU, abzaldinov@mail.ru, KNRTU, **Yu. M. Kazakov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Associate Professor, Rector, Professor of the Department of Elastomers Chemistry and Processing Technology, KNRTU; **O. V. Stoyanov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Head of Plastics Technology Department, KNRTU, ov_stoyanov@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 11.07.25.

Дата принятия рукописи в печать – 03.08.25.

К. А. Романова, Ю. Г. Галыметдинов

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
В ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК
СУЛЬФИДА ЦИНКА И НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Ключевые слова: квантовые точки, сульфид цинка, полимеры, квантово-химическое моделирование, теория функционала плотности.

Функциональные материалы на основе квантовых точек являются специфичными наноматериалами с уникальными наборами электронных и оптических свойств в связи с проявлением в них квантово-размерного эффекта. Квантово-химическое моделирование является эффективным инструментом для изучения физико-химических характеристик исследуемых объектов, детального анализа их структурных особенностей и установления закономерностей поведения систем в различных внешних условиях. Данная работа была направлена на оценку возможностей применения квантово-химических методов к изучению взаимодействий между полупроводниковыми квантовыми точками сульфида цинка и некоторыми полимерами для разработки оптических материалов на их основе. В ходе работы был проведен квантово-химический расчет молекулярного строения мономерных звеньев полимеров, произведен подбор методики моделирования строения и электронных свойств квантовых точек сульфида цинка. На основе результатов моделирования взаимодействия между квантовыми точками и образцами полимеров изучено влияние природы полимеров и их функциональных групп на свойства наночастиц, эффективность их излучения и особенности использования в оптоэлектронике. Сделан сравнительный анализ рассчитанных и экспериментальных данных геометрических параметров и электронных свойств квантовых точек. Результаты расчетов свидетельствуют о возможности изменения ширины запрещенной зоны квантовых точек путем введения полимеров в качестве поверхностных стабилизаторов, что оказывает влияние на оптические характеристики и потенциальное применение указанных материалов. Согласно проведенным расчетам, наибольшей энергией связывания с поверхностью квантовых точек обладает полимер, содержащий аминогруппу, по сравнению с аналогичными соединениями. Использование оболочки из данного полимера может обеспечить высокую стабильность размеров и свойств наночастиц, способствовать увеличению квантового выхода излучающей способности материала.

K. A. Romanova, Yu. G. Galyametdinov

**QUANTUM-CHEMICAL SIMULATION OF INTERACTIONS IN OPTICAL MATERIALS BASED
ON SEMICONDUCTOR QUANTUM DOTS OF ZINC SULFIDE AND SOME POLYMERS**

Keywords: quantum dots, zinc sulfide, polymers, quantum-chemical simulation, the density functional theory.

Functional materials based on quantum dots are specific nanomaterials with unique sets of electronic and optical properties due to the manifestation of the quantum-size effect. Quantum-chemical simulation is an effective tool for studying the physical and chemical characteristics of the studying objects, detailed analysis of their structural features and establishing patterns of system behavior in various external conditions. This work is aimed at assessing the possibilities of quantum-chemical study of the interactions between semiconductor zinc sulfide quantum dots and some polymers for optical materials. In this study, a quantum-chemical calculation of the molecular structure of the polymers' monomer units was performed, a method for the simulation of the structure and electronic properties of zinc sulfide quantum dots was selected. According to the simulation results the interactions between quantum dots and polymer samples, the influence of the polymers' nature and their functional groups on the properties of nanoparticles, the efficiency of their radiation and the features of their application in optoelectronics were studied. A comparative analysis of the calculated and experimental data on the geometric parameters and electronic properties of quantum dots was made. The calculation results indicate the possibility of changing the width of the forbidden zone of quantum dots by introducing polymers as surface agents, which affects the optical characteristics and potential application of these materials. According to the calculations, the polymer containing amino groups has the highest binding energy to the surface of quantum dots, compared to other compounds. The use of a shell made of this polymer can ensure high stability of the sizes and properties of nanoparticles, and contribute to an increase in the quantum yield of the material's light emission.

Введение

Квантовые точки (КТ) представляют собой соединения неорганических полупроводниковых материалов (CdSe, CdS, ZnSe, ZnS и др.) с линейными размерами в диапазоне от 1–2 до 10–12 нанометров, покрытых слоем органических соединений, играющих роль стабилизаторов их строения и физико-химических свойств [1, 2].

Функциональные материалы на основе КТ являются примерами уникальных наноструктур,

характеризующихся набором особых электронных и оптических характеристик, обусловленных квантовым ограничением подвижности зарядоносителей во всех трех пространственных направлениях. Данное явление вызвано размером и морфологией частиц материала и известно как эффект размерного квантования. Следствием этого стало понижение уровня энергии в зоне проводимости и повышение ее в валентной зоне. Энергетический спектр такого материала формируется набором дискретных энергетических

уровней, разделенных зонами запрещенных состояний, аналогично структуре электронного спектра одиночного атома. Благодаря этому качеству современные исследователи часто именуют КТ «искусственными атомами» [1, 2].

Увеличение популярности приборов, использующих КТ, включая дисплеи электронных устройств, компоненты солнечных элементов, лазерных технологий и микроэлектронных схем, стимулирует повышенный научный интерес к исследованию этих структур. Наряду с эмпирическими методами изучения важно проведение теоретического анализа, позволяющего получать сведения о характеристиках и параметрах исследуемых объектов, устанавливать корреляционные зависимости и прогнозировать поведение систем в разных физических условиях. Результаты подобного моделирования становятся полезными лишь тогда, когда они приближаются к фактическим показателям реальных процессов. Этого достигают посредством применения методик, базирующихся на принципах квантовой химии.

Квантово-химические методы позволяют прогнозировать физико-химические характеристики и поведение соединений еще до начала их лабораторного синтеза. Цель данной работы заключалась в оценке перспективности применения указанных подходов для моделирования взаимодействия полупроводниковых КТ сульфида цинка (ZnS) с определенными типами полимеров с целью проектирования новых оптоэлектронных материалов.

Методика моделирования

Квантово-химические расчеты выполнялись с применением программного комплекса *Gaussian 16* [6] методом теории функционала плотности (DFT) и функционала PBE [7].

Для описания электронных состояний мономеров полимера применялся базисный набор 6-311G(d,p), тогда как расчет КТ проводился с использованием базиса *LANL2DZ*. Результаты теоретических вычислений сопоставлялись с имеющимися экспериментальными данными.

Обсуждение результатов

Проведенный обзор литературы по квантово-химическим расчетам полупроводниковых нанокристаллов свидетельствует о преобладании метода DFT, применяемого для описания подобных систем [8–13]. Этот подход был выбран нами для настоящего исследования ввиду хорошей согласованности его предсказательных возможностей с экспериментально установленными значениями физических величин.

Первоначальная структура гексагональной элементарной ячейки ZnS , использованная для формирования модели поверхности КТ и последующей геометрической релаксации, была извлечена из Кембриджской базы структурных данных [14].

Для процедуры геометрического оптимизирования применялся функционал PBE

совместно с базисным набором *LANL2DZ*, зарекомендовавший себя как надежный инструмент при анализе систем, включающих переходные элементы [15–17].

Адекватность полученного результата расчета проверялась путем сравнения длин межатомных связей, вычисленных теоретически, с доступными экспериментальными величинами. После завершения процесса релаксационной оптимизации кристаллической решетки ZnS , значительных изменений элементарной ячейки относительно исходных экспериментальных значений не наблюдалось (рис. 1).

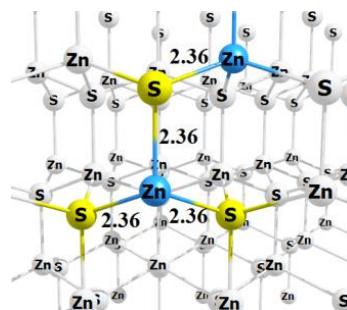


Рис. 1 – Оптимизированная геометрия элементарной ячейки ZnS

Fig. 1 – Optimized geometry of the ZnS unit cell

Далее была построена модель поверхности КТ, которая содержала три монослоя атомов, причем нижний слой был зафиксирован для имитации структуры ядра КТ. Экспериментальные данные указывают на длину связи $Zn-S$ равную 2,36 Å [14], тогда как полученные расчетные значения данной величины составляют, соответственно, 2,29 Å на поверхности и 2,41 Å внутри объема КТ.

Следовательно, процесс оптимизации геометрической структуры поверхности КТ продемонстрировал незначительное увеличение межатомных расстояний в объеме наночастицы (2,41 Å), что несущественно отличается от соответствующих экспериментальных значений (2,36 Å). Однако на поверхности КТ наблюдалось сокращение указанных расстояний примерно на 3%, что согласуется с аналогичными тенденциями, выявленными экспериментально [4, 5, 15–17]. Можно предположить, что в экспериментальных исследованиях наблюдалось восстановление структурной целостности поверхности вследствие ее рекристаллизации. В результате поверхностные атомы цинка приобретают трёхкоординационное состояние, что соответствует текущим данным исследования. Также результаты моделирования показывают, что ядро КТ сохраняет исходную кристаллическую структуру объемного материала. Следовательно, использованный метод моделирования адекватно воспроизводит равновесное распределение атомов в структуре КТ.

Последующий этап исследования включал координацию оптимизированных молекул мономеров полимеров с различными функциональными группами по атомам цинка (001)

поверхности КТ (рис. 2). В работе были выбраны следующие полимеры с условными обозначениями: BA-6A, содержащий карбоксильные группы $-\text{COOH}$; BA-PN с нитрильной группой $-\text{C}\equiv\text{N}$; BA-PA с аминогруппой $-\text{NH}_2$; BA-PT с тиольной группой $-\text{SH}$.

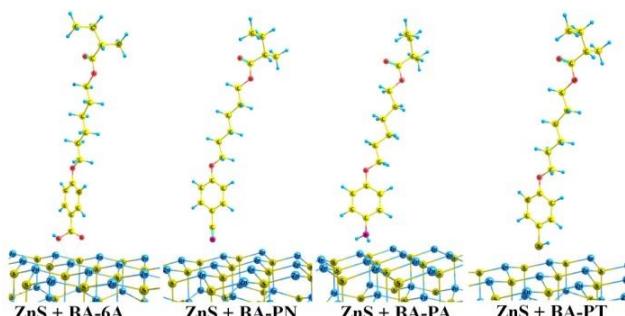


Рис. 2 – Оптимизированные геометрии (001) поверхности КТ ZnS с молекулами полимеров

Fig. 2 – Optimized geometries of the ZnS QD (001) surface with polymer molecules

Для построения стартовой конфигурации геометрические параметры связей между поверхностными атомами КТ и функциональными группами молекул полимеров были заимствованы из литературных источников [17, 18]. Далее был проведен расчет энергий донорно-акцепторных связей для оценки взаимодействий между атомами, которые определялись как разница между полной энергией системы, включающей КТ с адсорбированными молекулами полимера, энергией КТ со свободной поверхностью и энергией отдельной молекулы полимера. Для расчетов использовался метод DFT, гибридный функционал HSEH1PBE с применением базисного набора LanL2DZ для атомов цинка и серы, а также базиса 6-31G(d,p) для атомов мономерных звеньев полимеров.

Влияние природы полимера, характера и расположения функциональных групп в нем, а также способа координации каждого мономерного звена на взаимодействие молекул с поверхностью КТ обусловлено рядом факторов. Результаты *ab initio* расчетов [19] и текущего моделирования показывают, что в случае КТ ZnS молекула BA-6P формирует донорно-акцепторное взаимодействие с поверхностными атомами цинка через кислородные атомы.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что введение первичных аминов в синтез КТ ZnS вызывает синий сдвиг спектра флуоресценции, объясняемый наличием электронного вклада аминогрупп. При этом применение амидных соединений практически не оказывает влияния на интенсивность излучения, поскольку их донорные свойства значительно слабее [20]. Инфракрасная спектроскопия подтвердила присутствие характерных валентных колебаний связи $\text{N}-\text{H}$ на ИК-спектрах КТ ZnS, покрытых олеиламином [21]. Результаты моделирования рассматриваемых в данной работе систем подтвердили образование

донорно-акцепторных связей BA-PA и BA-PN через неподеленную электронную пару атома азота с атомами цинка на поверхности КТ.

Широко распространенными поверхностными агентами, служащими стабилизаторами строения и свойств полупроводниковых нанокристаллов, являются тиолы с длинными алкановыми фрагментами [22], обеспечивающими стабильную фиксацию за счет образования донорно-акцепторных связей. Исследования методом ядерного магнитного резонанса подтвердили, что тиоловые группы связываются с КТ преимущественно через атом серы, причем возможность сохранения или потери протона у атома серы определяется условиями синтеза [23]. Компьютерное моделирование в нашей работе также демонстрирует, что тиольные фрагменты BA-PT формируют наиболее прочные связи именно с металлическими атомами цинка, а не с поверхностными атомами серы. В реальных системах тиольная группа может гидролизоваться. Например, может значительно индуцировать поверхностный слой CdS на наночастице CdTe и привести к образованию защитной оболочки с большой шириной запрещенной зоны [24]. Это объясняет повышенную эффективность излучения КТ CdTe, покрытых тиольными агентами, в отличие от КТ ZnS. Определяющую роль в данных эффектах имеет электронная структура тиола, положения энергетических уровней и их взаимодействие с носителями заряда. Таким образом, при текущих расчетах было учтено, что молекула полимера BA-PT взаимодействует с поверхностью наночастицы посредством атома серы тиольной группы.

По итогам моделирования были рассчитаны следующие значения энергий донорно-акцепторных связей между молекулами мономерных звеньев полимеров и поверхностными атомами цинка КТ ZnS (в расчете на частицу): BA-6A – 0,79 эВ, BA-PN – 1,53 эВ, BA-PA – 1,77 эВ, BA-PT – 1,12 эВ. Следовательно, рассмотренные в работе полимеры могут выступать в роли поверхностных агентов для КТ, способствуя стабилизации их формы, размера и свойств в ходе синтеза и эксплуатации.

Длины образующихся в системе ZnS с BA-6A донорно-акцепторных связей Zn–O из атомов Zn поверхностного слоя КТ и атомов кислорода функциональной группы $-\text{COOH}$ полимера составили 2,28 и 2,33 Å. Длина связи между атомом Zn КТ и атомом N аминогруппы BA-PA оказалась порядка 2,42 Å. В случае взаимодействия КТ с нитрильной группой BA-PN – 2,60 Å. Длина связи Zn–S в случае координации молекулы BA-PT на поверхности КТ составила 2,68 Å.

Исследования показывают, что уменьшение размера полупроводниковых наночастиц ведет к сужению электронных и дырочных зон, следствием чего является возрастание общей энергии оптических переходов. Данный феномен известен как квантово-размерный эффект, проявляющийся в смещении спектральных характеристик – синего сдвига краев полос поглощения и эмиссионных максимумов в сторону коротких длин волн. Расчеты подтверждают расширение ширины запрещенной

зоны наночастиц относительно объемных материалов, наиболее выраженное при уменьшении диаметра частиц. Например, у КТ CdS при варьировании размеров от 200 до 20 Å диапазон изменения ширины запрещенной зоны охватывает весь оптический спектр – от 1,7 эВ (объемное вещество) до 3 эВ [4, 5, 15–17].

Рассчитанная ширина запрещенной зоны для ZnS составила 3,821 эВ, что практически совпадает с экспериментальным значением 3,811 эВ [14].

Для КТ с фиксированными на их поверхности единичными звеньями полимеров были построены теоретически рассчитанные диаграммы плотностей состояний на основании анализа молекулярных орбиталей. Из полученных данных были вычислены различия между уровнями высшей занятой (HOMO) и низшей свободной (LUMO) молекулярных орбиталей. Анализ полученных данных показал, что различие (HOMO–LUMO) осталось примерно одинаковым независимо от природы используемых полимеров, что говорит о незначительном влиянии типа полимера на ширину запрещенной зоны КТ.

Проведенные исследования также выявили, что наибольшей прочностью донорно-акцепторной связи с поверхностью КТ обладает полимер ВА-РА, включающий функциональные аминогруппы $-\text{NH}_2$. Полученные данные позволяют объяснить распространенность применения стабилизаторов с аминогруппами в синтезе малых наночастиц, обеспечивающих стабильность формы, размера и специфики оптических характеристик КТ. Аналогичные энергетические показатели с разницей ~0,2 эВ были отмечены для другого исследованного полимера ВА-PN, содержащего нитрильную группу $-\text{C}\equiv\text{N}$.

Меньшая энергия взаимодействия с КТ была выявлена у молекул полимера ВА-РА с карбоксильной группой $-\text{COOH}$. Заниженное значение энергии связи объясняется выполнением расчета на один атом кислорода карбоксильной группы, в то время координация молекулы на поверхности КТ происходит с помощью двух атомов кислорода. Следовательно, поверхностные агенты с карбоксильными группами являются не менее эффективными помощниками в синтезе наночастиц стабильной формы, размера и свойств, чем вещества с амино- и нитрильными группами.

Квантово-химические расчеты продемонстрировали, что энергия химической связи между молекулой полимера ВА-РТ, содержащей тиольную группу $-\text{SH}$, и КТ существенно ниже, нежели показатели для прочих полимеров. Данный результат согласуется с результатами экспериментальных исследований, свидетельствующих о выраженном тушении люминесценции КТ вплоть до 50% при применении тиольных соединений и снижении устойчивости частиц в растворах [25]. Помимо этого, фиксируется смещение спектра излучения КТ в красную область вследствие электронного вклада адсорбированных лигандов.

При низком содержании тиоловых поверхностных агентов наблюдалось положительное

влияние на процесс флуоресцентного мерцания КТ, сопровождающееся двукратным увеличением квантового выхода излучательной способности частиц [25]. Этот эффект обусловлен способностью тиоловых групп выступать в роли доноров электрона относительно энергетически активных состояний на поверхности КТ, способствуя снижению вероятности переноса электронов от наночастицы и замедляя кинетику процессов флукутаций флуоресценции. Таким образом, при умеренных количествах тиольные группы способны уменьшать количество электронных ловушек на поверхности КТ, тогда как высокие концентрации способствуют формированию локализационных центров дырочного типа.

Алкильные цепочки значительной длины, присутствующие в составе поверхностных агентов, обеспечивают растворимость КТ и дополнительно регулируют процессы роста кристаллов при синтезе посредством воздействия стерических факторов и особенностей пространственного расположения молекул, обеспечивая контроль над формой и морфологией формируемых структур. Аффинное связывание молекул на поверхности КТ эффективно устраняет электронные ловушки, инициирующие широкополосное излучение и безызлучательные пути рекомбинации зарядов [26]. Закрепленные на поверхности молекулы с гибкими конформациями также играют ключевую роль в динамике релаксационных переходов носителей заряда внутри зон возбуждения, поскольку такие структуры характеризуются минимально возможными скоростями релаксационных процессов.

Наночастицы ZnS, синтезированные с применением длинноцепочечных поверхностных агентов, содержащих аминогруппы, демонстрируют высокие значения квантовых выходов флуоресценции – около 60%, даже без наличия стабилизирующих покрытий [27]. Это явление обусловлено повышенной плотностью упаковки молекул аминов на поверхности нанокристаллов (до 100%), в отличие от менее эффективных соединений (около 30%) [28], а также эффективностью пассивации аминами поверхностных дефектов и способностью препятствовать процессу окисления поверхности частиц кислородом окружающей среды.

Молекулы поверхностных агентов линейного строения позволяют кислороду проникнуть к поверхности нанокристалла, инициируя процессы окисления и снижая эффективность излучения света. Напротив, соединения с разветвленной структурой и полимеры обеспечивают лучшую защиту поверхности наночастиц. Применение веществ и полимеров, обладающих аминогруппами, способствует регенерации дефектных участков поверхности и уменьшению размеров кристаллической решетки в процессе роста наночастиц, что ведет к увеличению излучательной способности [29].

Проведенные расчеты показали, что энергии связи между поверхностью наночастиц и полимером, содержащим аминогруппу, значительно превосходят аналогичные показатели для других полимеров.

Таким образом, покрытие наночастиц ZnS данным полимером обеспечит стабильные размеры и свойства КТ, а также высокий квантовый выход излучения.

Выводы

В работе представлены результаты эффективности применения теории функционала плотности для исследования физико-химических свойств КТ, а также оценки воздействия на них химического строения полимеров. Подобраны параметры и методы моделирования структуры и отдельных физико-химических характеристик КТ совместно с полимерами, обладающими различными функциональными группами. Анализ результатов квантово-химических расчетов позволил выявить зависимость между природой полимеров и свойствами КТ, включая улучшение интенсивности излучения и перспективность совместного использования при разработке новых оптически активных материалов для приложений в области оптоэлектроники и фотоники. Обнаружено, что покрытие КТ ZnS оболочкой из полимера, содержащего аминогруппы, может значительно улучшить стабилизацию размера частиц и увеличить квантовую эффективность излучательных процессов.

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. C.H.M. Chuang, P.R. Brown, V. Bulović, M.G. Bawendi, *Nature materials*, **13**, 8, 796-801 (2014).
2. J.W. Stouwdam, R.A.J. Janssen, *Journal of Materials Chemistry*, **18**, 1889-1894 (2008).
3. К.А. Романова, А.Я. Фрейдзон, А.А. Багатуриянц, М.В. Стрелков, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Технологического университета*, **15**, 18, 19-22 (2012).
4. К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Технологического университета*, **18**, 16, 7-9 (2015).
5. К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Технологического университета*, **18**, 16, 41-43 (2015).
6. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian 16, Revision C.01 (2016).
7. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters*, **77**, 18, 3865-3868 (1996).
8. P.K. Tamukong, W.D.N. Peiris, S. Kilina, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**, 30, 20499-20510 (2016).
9. К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **20**, 19, 15-17 (2017).
10. К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **20**, 18, 9-11 (2017).
11. К.А. Романова, А.В. Кремлева, Ю.Г. Галяметдинов, *Жидкие кристаллы и практическое использование*, **19**, 2, 15-24 (2019).
12. К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов, *Жидкие кристаллы и практическое использование*, **22**, 1, 16-26 (2022).
13. J.M. Azpiroz, X. Lopez, J.M. Ugalde, I. Infante, *The Journal of Physical Chemistry*, **116**, 4, 2740-2750 (2012).
14. E.H. Kisi, M.M. Elcombe, *Acta Crystallographica, Section C*, **45**, 1867-1870 (1989).
15. K.A. Nguyen, P.N. Day, R. Pachter, *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 39, 16197-16209 (2010).
16. P. Yang, S. Tretiak, A.E. Masunov, S. Ivanov, *The Journal of Chemical Physics*, **129**, 7, 074709 (2008).
17. S. Kilina, S. Ivanov, S. Tretiak, *The Journal of the American Chemical Society*, **131**, 22, 7717-7726 (2009).
18. J.G. Son, E. Choi, Y. Piao, S.W. Han, T.G. Lee, *Nanoscale*, **8**, 8, 4573-4578 (2016).
19. A. Puzder, A.J. Williamson, N. Zaitseva, G. Galli, L. Manna, A.P. Alivisatos, *Nano Letters*, **4**, 12, 2361-2365 (2004).
20. W.K. Woo, K.T. Shimizu, M.V. Jarosz, R.G. Neuhauser, C.A. Leatherdale, M.A. Rubner, M.G. Bawendi, *Advanced Materials*, **14**, 15, 1068-1071 (2002).
21. N. Shukla, C. Liu, P.M. Jones, D. Weller, *Journal of Magnetism and Magnetic materials*, **266**, 1-2, 178-184 (2003).
22. T. Rajh, O.I. Micic, A.J. Nozik, *The Journal of Physical Chemistry*, **97**, 46, 11999-12003 (1993).
23. M. Hasan, D. Bethell, M. Brust, *Journal of the American Chemical Society*, **124**, 7, 1132-1133 (2002).
24. A.L. Rogach, T. Franzl, T.A. Klar, J. Feldmann, N. Gaponik, V. Lesnyak, A. Shavel, A. Eychmüller, Y.P. Rakovich, J.F. Donegan, *The Journal of Physical Chemistry*, **111**, 40, 14628-14637 (2007).
25. A.M. Munro, D.S. Ginger, *Nano letters*, **8**, 8, 2585-2590 (2008).
26. S. Sun, C.B. Murray, *Journal of Applied Physics*, **85**, 8, 4325-4330 (1999).
27. D.V. Talapin, A.L. Rogach, I. Mekis, S. Haubold, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **202**, 2-3, 145-154 (2002).
28. C. Bullen, P. Mulvaney, *Langmuir*, **22**, 7, 3007-3013 (2006).
29. J.Y. Zhang, X.Y. Wang, M. Xiao, L. Qu, X. Peng, *Applied Physics Letters*, **81**, 2076-2078 (2002).

References

- 1.C.H.M. Chuang, P.R. Brown, V. Bulović, M.G. Bawendi, *Nature materials*, **13**, 8, 796-801 (2014).
- 2.J.W. Stouwdam, R.A.J. Janssen, *Journal of Materials Chemistry*, **18**, 1889-1894 (2008).
- 3.K.A. Romanova, A.Ya. Freidzon, A.A. Bagaturyants, M.V. Strelkov, Yu.G. Galyametdinov, *Herald of Technological University*, **15**, 18, 19-22 (2012).

- 4.K.A. Romanova, Yu.G. Galyametdinov, *Herald of Technological University*, **18**, 16, 7-9 (2015).
- 5.K.A. Romanova, Yu.G. Galyametdinov, *Herald of Technological University*, **18**, 16, 41-43 (2015).
- 6.Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian 16, Revision C.01 (2016).
- 7.J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters*, **77**, 18, 3865-3868 (1996).
- 8.P.K. Tamukong, W.D.N. Peiris, S. Kilina, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**, 30, 20499-20510 (2016).
- 9.1. K.A. Romanova, Yu.G. Galyametdinov, *Herald of Technological University*, **20**, 19, 15-17 (2017).
- 10.2. K.A. Romanova, Yu.G. Galyametdinov, *Herald of Technological University*, **20**, 18, 9-11 (2017).
- 11.3. K.A. Romanova, A.V. Kremleva, Yu.G. Galyametdinov, *Liquid Crystals and Practical Applications*, **19**, 2, 15-24 (2019).
- 12.4. K.A. Romanova, Yu.G. Galyametdinov, *Liquid Crystals and Practical Applications*, **22**, 1, 16-26 (2022).
- 13.J.M. Azpiroz, X. Lopez, J.M. Ugalde, I. Infante, *The Journal of Physical Chemistry*, **116**, 4, 2740-2750 (2012).
- 14.E.H. Kisi, M.M. Elcombe, *Acta Crystallographica, Section C*, **45**, 1867-1870 (1989).
15. K.A. Nguyen, P.N. Day, R. Pachter, *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 39, 16197-16209 (2010).
16. P. Yang, S. Tretiak, A.E. Masunov, S. Ivanov, *The Journal of Chemical Physics*, **129**, 7, 074709 (2008).
17. S. Kilina, S. Ivanov, S. Tretiak, *The Journal of the American Chemical Society*, **131**, 22, 7717-7726 (2009).
18. J.G. Son, E. Choi, Y. Piao, S.W. Han, T.G. Lee, *Nanoscale*, **8**, 8, 4573-4578 (2016).
19. A. Puzder, A.J. Williamson, N. Zaitseva, G. Galli, L. Manna, A.P. Alivisatos, *Nano Letters*, **4**, 12, 2361-2365 (2004).
20. W.K. Woo, K.T. Shimizu, M.V. Jarosz, R.G. Neuhauser, C.A. Leatherdale, M.A. Rubner, M.G. Bawendi, *Advanced Materials*, **14**, 15, 1068-1071 (2002).
21. N. Shukla, C. Liu, P.M. Jones, D. Weller, *Journal of Magnetism and Magnetic materials*, **266**, 1-2, 178-184 (2003).
22. T. Rajh, O.I. Micic, A.J. Nozik, *The Journal of Physical Chemistry*, **97**, 46, 11999-12003 (1993).
23. M. Hasan, D. Bethell, M. Brust, *Journal of the American Chemical Society*, **124**, 7, 1132-1133 (2002).
24. A.L. Rogach, T. Franzl, T.A. Klar, J. Feldmann, N. Gaponik, V. Lesnyak, A. Shavel, A. Eychmüller, Y.P. Rakovich, J.F. Donegan, *The Journal of Physical Chemistry*, **111**, 40, 14628-14637 (2007).
25. A.M. Munro, D.S. Ginger, *Nano letters*, **8**, 8, 2585-2590 (2008).
26. S. Sun, C.B. Murray, *Journal of Applied Physics*, **85**, 8, 4325-4330 (1999).
27. D.V. Talapin, A.L. Rogach, I. Mekis, S. Haubold, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **202**, 2-3, 145-154 (2002).
28. C. Bullen, P. Mulvaney, *Langmuir*, **22**, 7, 3007-3013 (2006).
29. J.Y. Zhang, X.Y. Wang, M. Xiao, L. Qu, X. Peng, *Applied Physics Letters*, **81**, 2076-2078 (2002).

© К. А. Романова – канд. хим. наук, доцент кафедры Физической и коллоидной химии (ФКХ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, ksenuya@mail.ru; Ю. Г. Галяметдинов – д-р хим. наук, профессор кафедры ФКХ, КНИТУ.

© K. A. Romanova – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Department of Physical and Colloid Chemistry (PCC), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, ksenuya@mail.ru; Yu. G. Galyametdinov – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Full Professor, the PCC department, KNRTU.

Дата поступления рукописи в редакцию – 30.06.25.

Дата принятия рукописи в печать – 15.07.25.

**К. Б. Вернигоров, В. В. Бушков, В. И. Машуков,
С. А. Ефремов, С. Н. Рusanova, А. И. Хасанов,
А. И. Загидуллин, А. И. Вагапова, Ю. М. Казаков, О. В. Стоянов**

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ
КОМПЛЕКСНОГО УГЛЕРОД-КРЕМНИЕВОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ
КАРБОНИЗОВАННЫХ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ И СОЛОМЫ**

Ключевые слова: углерод-кремниевый композит, полиэтилен, наполнитель, карбонизированные рисовая шелуха и стебель, термическое окисление, ИК-спектроскопия, термогравиметрия, дифференциально-сканирующая калориметрия

В современном полимерном материаловедении особое внимание уделяется рациональному использованию возобновляемых источников сырья, в частности отходов растениеводства. Новый комплексный углерод-кремниевый композит (углерод-кремниевый наполнитель, (УКН)), получаемый карбонизацией при температуре 550-600 °C шелухи и соломы риса, зарекомендовал себя в резинах как эффективная частичная замена техническому углероду. При введении его в полиэтилен наблюдается существенное торможение процессов термоокислительного старения полимера, оцененное ранее как по изменению деформационно-прочностных свойств материала, так и по снижению теплового эффекта процесса окисления (дифференциальная сканирующая калориметрия) и увеличению температуры начала потери массы (термогравиметрический анализ) относительно ряда объектов сравнения. Для выявления причин наблюдаемого эффекта изучен химический состав УКН. Термогравиметрический анализ показал наличие в составе УКН связанной воды до 3% масс. и органической компоненты, также до 3% масс. Методом ИК-спектроскопии МНПВО и просвечивающей ИК-спектроскопии установлено, что в составе УКН имеются алифатические метиленовые группы, моноароматические и полициклические углеводороды, в том числе замещенные, а также фенолы, связанные межмолекулярными водородными связями. Таким образом, в исследованном композите присутствуют структуры, характерные для эффективных стабилизаторов полиолефинов – фенольных антиоксидантов, что, очевидно, и обеспечивает антиокислительное действие УКН. Антиокислительное действие комплексного композита из отходов рисоводства дополнительно подтверждается снижением теплового эффекта процесса окисления при наполнении ПЭВД, а также тем, что оптическая плотность полос карбонильных групп подвергнутого термическому окислению наполненного ПЭВД в 1,9 меньше, чем для окисленного ПЭВД, не содержащего УКН. Применение недорогого наполнителя из возобновляемого растительного сырья, являющегося отходом сельскохозяйственного производства, позволит не только расширить ассортимент наполнителей полифункционального действия для полимеров, но и снизить себестоимость полимерных материалов и уменьшить экологическую нагрузку на окружающую среду.

**K. B. Vernigorov, V. I. Mashukov, V. V. Bushkov,
S. A. Efremov, S. N. Rusanova, A. I. Khasanov,
A. I. Zagidullin, A. I. Vagapova, Yu. M. Kazakov, O. V. Stoyanov**

**EXPERIMENTAL SUBSTANTIATION OF THE ANTIOXIDATIVE EFFECT
OF COMPLEX CARBON-SILICON COMPOSITE BASED ON CARBONIZED RICE HUSK AND STRAW**

Key words: carbon-silicon composite, polyethylene, filler, carbonized rice husk and stem, thermal oxidation, IR spectroscopy, thermogravimetry, differential scanning calorimetry.

In modern polymer materials science, special attention is paid to the rational use of renewable raw materials, in particular plant waste. A new complex carbon-silicon composite (carbon-silicon filler, (CSF)) obtained by carbonization of rice husk and straw at a temperature of 550-600 °C has proven itself in rubbers as an effective partial replacement for technical carbon. When it is introduced into polyethylene, a significant inhibition of the processes of thermo-oxidative aging of the polymer is observed, previously estimated both by a change in the deformation-strength properties of the material and by a decrease in the thermal effect of the oxidation process (differential scanning calorimetry) and an increase in the temperature of the onset of mass loss (thermogravimetric analysis) relative to a number of comparison objects. To identify the causes of the observed effect, the chemical composition of CSF was studied. Thermogravimetric analysis showed the presence of bound water in the composition of CSF up to 3% by weight and an organic component, also up to 3% by weight. Using the method of IR spectroscopy of the ATR and transmission IR spectroscopy it was established that the composition of CSF contains aliphatic methylene groups, monoaromatic and polycyclic hydrocarbons, including substituted ones, as well as phenols linked by intermolecular hydrogen bonds. Thus, the studied composite contains structures characteristic of effective stabilizers of polyolefins - phenolic antioxidants, which obviously provides the antioxidant action of CSF. The antioxidant action of the complex composite from rice waste is additionally confirmed by a decrease in the thermal effect of the oxidation process when filling HDPE, as well as by the fact that the optical density of the carbonyl group bands of the filled LDPE subjected to thermal oxidation is 1.9 times lower than that of the oxidized LDPE that does not contain CSF. The use of inexpensive filler from renewable plant raw materials, which are agricultural waste, will not only expand the range of multifunctional fillers for polymers, but also reduce the cost of polymer materials and reduce the environmental impact.

Введение

Полимерные композиционные материалы занимают свое заслуженное место в многих областях человеческой деятельности благодаря возможности варьировать в широком интервале свойства материала. В частности, использование различных по своей природе, форме и характеристикам наполнителей позволяют разнообразить ассортимент полимерных материалов, существенно изменяя их потребительские свойства. В современных экономических условиях в связи с необходимостью снижения стоимости композиционных материалов, а также решения ряда задач экологической направленности, особое внимание уделяется рациональному использованию возобновляемых источников сырья, в частности отходов растениеводства [1-10], которые отличаются своей доступностью и дешевизной.

В настоящее время интерес исследователей вызвал новый углерод-кремниевый наполнитель (УКН), получаемый из предварительно измельчённых шелухи и стеблей риса. УКН получают в пиролизной печи методом карбонизации при температуре 550–600 °C без доступа кислорода [11]. Данный наполнитель успел себя зарекомендовать как эффективная замена технического углерода в различных резиновых смесях, в том числе и на основе смесей каучуков [12-16], способствующая снижению стоимости композиций при сохранении на высоком уровне потребительских качеств вулканизатов. В работе [17] была исследован состав и структура наполнителя УКН с помощью рентгеноспектрального анализа и сканирующей электронной микроскопии, а также определены его основные характеристики. Авторами показано, УКН содержит аморфный диоксид кремния ($\approx 50\%$), углерода ($\approx 47\%$), а также некоторое незначительное количество различных оксидов, преимущественно металлов. По своей структуре наполнитель представляет собой слоистые образования с развитой системой однородных по размеру пор, что обусловлено естественными процессами формирования капиллярной структуры растительных тканей.

Ранее [18, 19] было обнаружено термостабилизирующее действие УКН по отношению к полиэтилену высокого давления (ПЭВД). Это проявилось в снижении скорости падения деформационно-прочностных показателей наполненного ПЭВД при термическом старении полимера при температуре 170°C в среде воздуха, а также увеличении температуры начала потери массы при термогравиметрическом исследовании и значительном снижении теплового эффекта окисления материала при исследовании процесса окисления методом дифференциальной сканирующей калориметрии по сравнению с различными контрольными образцами.

Имеющейся информации об элементном составе [17] наполнителя недостаточно для выявления причин наблюдаемого эффекта при введении УКН в ПЭВД.

В связи с вышесказанным целью данного исследования явилось выявление связи между структурой УКН и его антиокислительным действием.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использованы УКН (стандарт предприятия СТ ТОО 171040009247-01-2021) производства ТОО «NeoCarbon» (г. Алматы, Республика Казахстан) и полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 15313-003 (ГОСТ 16337-77, изм. 1-3) производства ПАО «Казаньоргсинтез». УКН – черный тонкодисперсный порошок, элементный состав которого приведен в работе [17]. Характеристики ПЭВД приведены в таблице 1.

Композиции ПЭВД и УКН приготавливали в смесителе «Brabender» при температуре 150°C и скорости вращения роторов 150 об/мин в течение 10 минут после загрузки всех компонентов.

Таблица 1 – Характеристики полиэтилена

Table 1 – Characteristics of polyethylene

| ПТР, г/10мин | T _{пл} , °C | σ _т , МПа | σ _р , МПа | ε _р , % |
|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| 0,35 | 106 | 10,8 | 14,0 | 450 |

Термогравиметрический анализ УКН и наполненного им ПЭВД проводили с помощью термогравиметрического анализатора Q-500 при скорости нагрева 10 град/мин.

ИК-спектры МНПВО наполнителя получали с помощью ИК-Фурье микроскопа модели Cагу 620 FTIR путем усреднения результатов 100 сканирований.

ИК-спектры методом просвечивающей ИК-спектроскопии получали на приборе «Инфракалом ФТ-08». Образец был изготовлен прессованием таблетки из смеси порошка КВр с 1% масс. наполнителя.

ИК-спектр МНПВО ненаполненного ПЭВД и композита, содержащего 10% масс. УКН до и после термостарения образцов в течении 3ч при 170°C в среде воздуха получали с помощью ИК-Фурье спектрофотометра Bruker.

Спектры были обработаны с помощью пакета программ ACD/SpecManager (ACD/UV-IR Manager & UV-IR Processor. Version 6.0 for Microsoft Windows).

Тепловой эффект процесса окисления исходного и наполненного ПЭВД в динамическом и изотермическом режимах определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра HSC (Henven Ltd) при скорости нагрева 10 град/мин. Динамический режим – получение ДСК-граммы при постоянном нагреве с постоянной скоростью. Изотермический режим – получение ДСК-граммы при нагреве образца до температуры 200 °C с последующим экспонированием при заданной температуре в течении 90мин.

Результаты и их обсуждение

Проведенный термогравиметрический анализ показал (рис.1), что на кривой потери массы УКН до 200 °C наблюдается характерный перегиб на кривой, относящийся к процессу удаления воды, структурно связанной с углерод-минеральным композитом. При этом в процессе удаления связанной воды потеря массы наполнителем составляет не более 3% масс. При дальнейшем повышении температуры наблюдается потеря органической части УКН, количество которой также не превышает 3 % масс.

При температурах выше 500°C происходят процессы карбонизации некоторых оксидов, обусловленные взаимодействием углерода с кислородом, содержащимся в оксидах (за исключением оксидов щелочных металлов) и выделением углого и углекислого газа, приводящее к снижению массы образца еще на величину до 4 % масс.

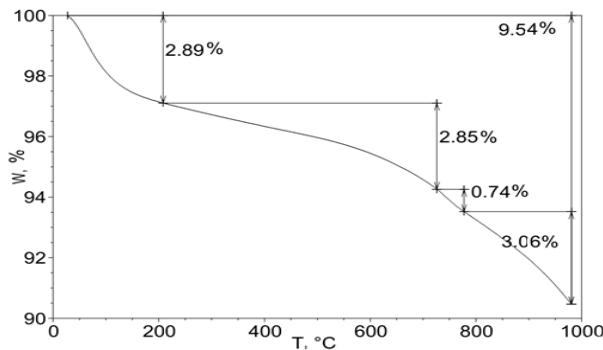


Рис. 1 – Кривая потери массы УКН

Fig. 1 – CSF mass loss curve

Количество органической компоненты в наполнителе, определенное методом термогравиметрического анализа, составляет $\approx 3\%$ масс. Однако неизвестно, какие функциональные группы присутствуют в УКН, хотя они вносят свой вклад в термическое поведение получаемого композиционного материала.

Общая потеря массы УКН при его нагревании вплоть до температуры 1000 °C не превышает 10%, что свидетельствует о его достаточно высокой термической стабильности.

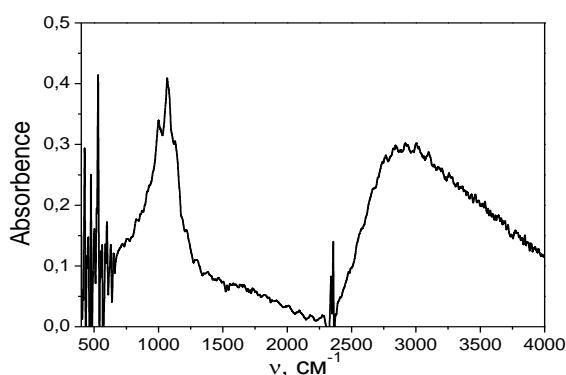


Рис. 2 – ИК-спектр МНПВО поверхности УКН

Fig. 2 – FTIR spectrum of the CSF surface

Учитывая тот факт, что в состав различных углей, образовавшихся в процессе длительной карбонизации растительных остатков, входят полициклические и графитоподобные структуры [20, 21], можно предположить их наличие и в карбонизированной рисовой соломе и шелухе. Для установления присутствия тех или иных функциональных групп в составе исследуемого УКН был проведен анализ методом ИК-спектроскопии МНПВО и просвечивающей ИК-спектроскопии (рис.2,3).

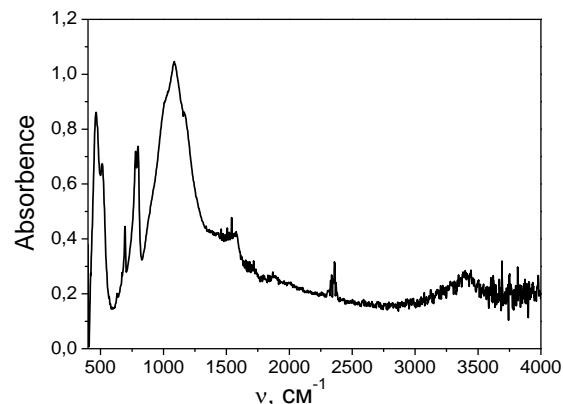


Рис. 3 – Спектр УКН, полученный методом просвечивающей ИК-спектроскопии

Fig. 3 – The CSF spectrum obtained by transmission IR spectroscopy

Анализ полученных результатов показал, что на спектрах ожидаемо присутствуют интенсивные полосы, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям связей Si-O в областях 1110-1180 cm^{-1} , 1020-1090 cm^{-1} и 780-830 cm^{-1} , имеются характеристические полосы двойных связей и C-H связи ароматических колец (3000-3050, 1500-1600, 950-1275 и 800-850 cm^{-1}), в том числе в моноароматических и полициклических углеводородах (1500-1620, 3050-3090 cm^{-1}). Наличие полиароматических соединений, вероятно, обусловлено частичным сохранением структуры карбонизированного лигнина, содержащегося в растениях. Высокая интенсивность полос в области 2500-2900 cm^{-1} обусловлена валентными (симметричными и антисимметричными) колебаниями алифатических метиленовых групп. На спектрах также присутствуют полосы гидроксильных (3100-3600 cm^{-1}) групп, причем на спектре МНПВО интенсивность интегрального пика поглощения существенно выше и его поглощение несколько смещено в область более низких частот. Это характерно для колебаний OH-групп воды, сорбированной поверхностью минералов или минералов с кристаллизационной водой [22, 23], и свидетельствует о наличии связанной влаги на поверхности УКН. О присутствии фенольных соединений в УКН можно судить по имеющейся широкой полосе с максимумом вблизи 3420 cm^{-1} (рис.3), относящейся к валентным колебаниям гидроксильных групп в фенолах, связанных межмолекулярными водородными связями.

Таким образом, анализ полученных экспериментальных данных показал, что в органической компоненте исследованного комплексного углерод-кремниевого композита содержатся алифатические, а также полициклические и замещенные ароматические углеводороды. Присутствие характеристических полос, относящихся к колебаниям фенольных групп, однозначно свидетельствует о схожести структуры органической части УКН со структурой фенольных стабилизаторов.

Анализ ИК-спектров МНПВО в области функциональных групп образующимся в процессе термоокисления полимера (1700-1740 см^{-1}), показал (табл.2), что даже в исходных образцах имеются кислородсодержащие группы, образовавшиеся в процессе приготовления композиций в смесителе «Brabender» при температуре 150°C. После термоокислительного старения наполненного и ненаполненного ПЭВД при температуре 170°C в течении 3 часов ожидаемо увеличилась оптическая плотность полос карбонильных групп. Однако для ПЭВД, содержащего 10% мас. УКН, этот показатель в 1,9 раза меньше, чем для ненаполненного ПЭВД, что подтверждает торможение процесса термического окисления введенной добавкой.

Таблица 2 – Оптическая плотность (отн. ед.) полос карбонильных групп в исходном и наполненном ПЭВД

Table 2 – Optical density (relative units) of bands of carbonyl groups in the initial and filled LDPE

| Содержание УКН, % мас. | До старения | После старения |
|------------------------|-------------|----------------|
| 0 | 0,11 | 1,38 |
| 10 | 0,09 | 0,71 |

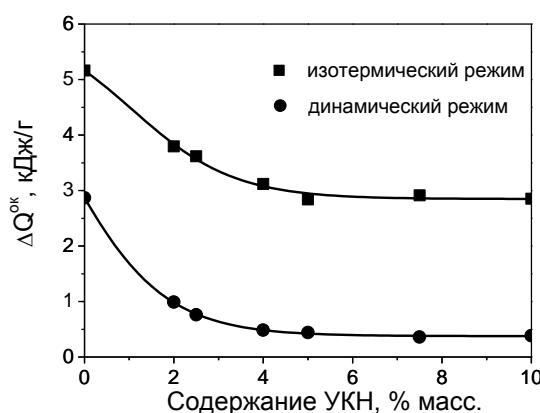


Рис. 3 – Влияние концентрации УКН на тепловой эффект процесса окисления ПЭВД

Fig. 3 – The effect of the CSF concentration on the thermal effect of the LDPE oxidation process

О термостабилизирующем действии комплексного наполнителя из отходов рисоводства дополнительно свидетельствуют данные о снижении теплового эффекта процесса окисления, полученные методом ДСК. Установлено, что введение уже небольшого (2% масс.) количества УМН в ПЭВД приводит к значительному (в 2,9 раз) снижению тепловыделения в режиме постоянного нагрева и в $\approx 1,4$ раза при экспозиции образца в течении 90 минут при температуре 200°C.

Кроме того, исходя из структуры и элементного состава продукта [17], стабилизирующее действие УКН может быть, предположительно, частично обусловлено снижением скорости диффузии кислорода в полимер из-за слоистой морфологии частиц углерод-минерального композита («эффект лабиринта»),

а также присутствия оксидов металлов, способных к химическому взаимодействию с кислородсодержащими группами в окисленном полиэтилене, как показано в работах [24, 25].

Однако основной эффект антиокислительного действия обеспечивается, очевидно, присутствием в структуре органической компоненты УКН полициклических и замещенных (в частности, фенолсодержащих) ароматических углеводородов, характерных для химической структуры эффективных фенольных термостабилизаторов полиолефинов.

Заключение

Таким образом, методами просвечивающей ИК-спектроскопии и ИК-спектроскопии МНПВО проведенные исследования установлено, что в составе органического компонента УКН имеются фенольные OH-группы, связанные межмолекулярными водородными связями, а также полициклические и замещенные ароматические углеводороды, что характерно для фенольных антиоксидантов для полимеров. Антиокислительное действие УКН подтверждается тем, что оптическая плотность полос карбонильных групп окисленного ПЭВД в присутствии УКН в 1,9 меньше, чем для окисленного ПЭВД, не содержащего УКН. Термостабилизирующее действие УКН подтверждает факт снижения теплового эффекта процесса окисления в динамическом (в 2,9 раз) и изотермическом (в $\approx 1,4$ раза) режимах ДСК-исследования при введении малых добавок (2% масс.) наполнителя. Учитывая, что УКН производится из отходов сельского хозяйства, его использование позволит расширить ассортимент наполнителей полифункционального действия, снизить стоимость композиционного материала и уменьшить загрязнение окружающей среды.

Литература

- 1.Х.С. Абзальдинов, А.Ф. Яруллин, Н.Е. Темникова, С.А. Ефремов, С.В. Нечипуренко, А.В. Касперович, Ю.М. Казаков, О.В. Стоянов, *Вестник Технологического университета*, **26**, 10, 57-68 (2023). DOI: 10.55421/1998-7072_2023_26_10_57.
2. A. Rigail-Cedeño, M. Lazo, J. Gaona, J. Delgado, C. V. Tapia-Bastidas, A. L. Rivas, E. Adrián, R. Perugachi, J. Manuf. Mater. Process., 6, Article 67 (2022). DOI: 10.3390/jmmp6040067.
3. A.S. Mohite, A.R. Jagtap, M.S. Avhad, A.P. More, *Energy Nexus*, 7, 100134-100153 (2022). DOI: 10.1016/j.nexus.2022.100134.
4. J.O. Agunsoye, T.S. Isaac, S.O. Samuel, *J. Miner. Mater. Characteriz. Eng.*, 11, 8, 774-779 (2012). DOI: 10.4236/jmmce.2012.118066.
5. S. Muthukumar, K. Lingadurai, *Global J. Eng. Sci. Res.*, 1, 3, 19-23 (2014).
6. M. Barczewski, K. Safaśińska, J. Szulc, *Polym. Test.*, 75, 1-11 (2019). DOI: 10.1016/j.polymertesting.2019.01.017.
7. M. Yu, R. Huang, C. He, Q. Wu, X. Zhao, *Int. J. Polym. Sci.*, 4, Article 2520670 (2016). DOI: 0.1155/2016/2520670.
8. R. Paul, D. Zindani, S. Bhowmik, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 48, 3, 3615-3630 (2023). DOI: 10.1007/s13369-022-07221-6.
9. A. Hejna, M. Barczewski, P. Kosmela, O. Mysiukiewicz, *Waste and Biomass Valorization*, 14, 2691-2706 (2023). DOI: 10.1007/s12649-023-02041-7.

10. C. X. Viet, A. Masa, R. K. Shuib, H. Ismail, N. Hayeemasae, *Journal of Rubber Research*, **26**, 17-26 (2023). DOI: 10.1007/s42464-023-00194-7.
11. Евразийский патент 045499 В1, МПК C08K 3/013, C08K 3/04, C08K 3/34. Применение углерод-кремнистого композита в качестве наполнителя, заявл. 30.06.2021, опубл. 29.11.2023.
12. В.В. Боброва, Н.Р. Прокопчук, С.А. Ефремов, С.В. Нечипуренко, О.В. Стоянов, *Вестник Технологического университета*, **25**, 6, 86-90 (2022). DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_6_86
13. В.В. Боброва, Н.Р. Прокопчук, С.А. Ефремов, С.В. Нечипуренко, *Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология*, 2 (259), 156-164 (2022). DOI: 10.52065/2520-2669-2022-259-2-156-164.
14. В.В. Боброва, Н.Р. Прокопчук, С.А. Ефремов, С.В. Нечипуренко, О.В. Стоянов, *Вестник Технологического университета*, **26**, 2, 60-63 (2023). DOI: 10.55421/1998-7072_2023_26_2_60
15. В.В. Боброва, Н.Р. Прокопчук, С.А. Ефремов, С.В. Нечипуренко, О.В. Стоянов, *Вестник Технологического университета*, **26**, 3, 50-52 (2023). DOI: 10.55421/1998-7072_2023_26_3_50.
16. В.В. Боброва, Н.Р. Прокопчук, С.А. Ефремов, С.В. Нечипуренко *Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология*, 1 (265), 95-103 (2023). DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-11.
17. В.В. Боброва, Н.Р. Прокопчук, С.А. Ефремов, С.В. Нечипуренко, *Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология*, 1 (253), 89-95 (2022). DOI: 10.52065/2520-2669-2022-253-1-89-95.
18. С.Н. Рusanova, К.Б. Вернигоров, В.В. Бушков, Ю.М. Казаков, С.А. Ефремов, О.В. Стоянов, *Пластичные массы*, 4, 48-52 (2024) DOI: 10.35164/0554-2901-2024-04-48-52.
19. K.B. Vernigorov, S.V. Nechipurenko, B.B. Yermukhametova, V.V. Bushkov, G.S. Irmukhametova, A.Zh. Alikulov, O.V. Stoyanov, Y.M. Kazakov, S.A. Efremov, *VESTNIK KazUTB*, 4 (25), 178-185 (2024). DOI: 10.58805/kazutb.v.4.25-610.
20. В.Ю. Малышева, Н.И. Федорова, З.Р. Исмагилов *Химия в интересах устойчивого развития* **28**, 577-582. (2020). DOI: 10.15372/KhUR2020265.
21. С. Мунхцэцэг, А.В. Хомич, Н.А. Поклонский, Ж. Даваасамбуу *Журнал прикладной спектроскопии*, **74**, 3, 304-309 (2007).
22. V.Gómez-Serrano, M.C.Fernández-González, M.L.Rojas-Cervantes, M.F.Alexandre-Franco, A.Macías-García. *Bulletin of Materials Science*, **26**, 7, 721-732 (2003).
23. H.W.van der Marel, H.Beutelspacher. *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*, Amsterdam, Elsevier, 396 pp. (1976).
24. S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides *Progress in Polymer Science*, **33**, 1119-1198 (2008). DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008.
25. J. Golebiewski, A. Galeski *Composites Science and Technology*, **67**, 15-16, 3442-3447 (2007). DOI: 10.1016/j.compsitech.2007.03.007.
3. A.S. Mohite, A.R. Jagtap, M.S. Avhad, A.P. More, *Energy Nexus*, **7**, 100134-100153 (2022). DOI: 10.1016/j.nexus.2022.100134.
4. J.O. Agunsoye, T.S. Isaac, S.O. Samuel, *J. Miner. Mater. Characteriz. Eng.*, **11**, 8, 774-779 (2012). DOI: 10.4236/jmmce.2012.118066.
5. S. Muthukumar, K. Lingadurai, *Global J. Eng. Sci. Res.*, **1**, 3, 19-23 (2014).
6. M. Barczewski, K. Sałasińska, J. Szulc, *Polym. Test.*, **75**, 1-11 (2019). DOI: 10.1016/j.polymertesting.2019.01.017.
7. M. Yu, R. Huang, C. He, Q. Wu, X. Zhao, *Int. J. Polym. Sci.*, **4**, Article 2520670 (2016). DOI: 0.1155/2016/2520670
8. R. Paul, D. Zindani, S. Bhowmik, *Arabian Journal for Science and Engineering*, **48**, 3, 3615-3630 (2023). DOI: 10.1007/s13369-022-07221-6
9. A. Hejna, M. Barczewski, P. Kosmela, O. Mysiukiewicz, *Waste and Biomass Valorization*, **14**, 2691-2706 (2023). DOI: 10.1007/s12649-023-02041-7.
10. C. X. Viet, A. Masa, R. K. Shuib, H. Ismail, N. Hayeemasae, *Journal of Rubber Research*, **26**, 17-26 (2023). DOI: 10.1007/s42464-023-00194-7.
11. Eurasian Patent 045499 B1, IPC C08K 3/013, C08K 3/04, C08K 3/34. The use of carbon-silicon composite as a filler, announ. 30.06.2021, publ. 29.11.2023.
12. V.V. Bobrova, N.R. Prokopchuk, S.A. Efremov, S.V. Nechipurenko, O.V. Stoyanov, *Herald of Technological University*, **25**, 6, 86-90 (2022). DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_6_86
13. V.V. Bobrova, N.R. Prokopchuk, S.A. Efremov, S.V. Nechipurenko, *Proceedings of BSTU. Series 2: Chemical technologies, Biotechnology, Geoecology*, 2 (259), 156-164 (2022). DOI: 10.52065/2520-2669-2022-259-2-156-164.
14. V.V. Bobrova, N.R. Prokopchuk, S.A. Efremov, S.V. Nechipurenko, O.V. Stoyanov, *Herald of Technological University*, **26**, 2, 60-63 (2023). DOI: 10.55421/1998-7072_2023_26_2_60.
15. V.V. Bobrova, N.R. Prokopchuk, S.A. Efremov, S.V. Nechipurenko, O.V. Stoyanov, *Herald of Technological University*, **26**, 3, 50-52 (2023). DOI: 10.55421/1998-7072_2023_26_3_50.
16. V.V. Bobrova, N.R. Prokopchuk, S.A. Efremov, S.V. Nechipurenko *Proceedings of BSTU. Series 2: Chemical technologies, Biotechnology, Geoecology*, 1(265), 95-103 (2023). DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-11.
17. V.V. Bobrova, N.R. Prokopchuk, S.A. Efremov, S.V. Nechipurenko, *Proceedings of BSTU. Series 2: Chemical technologies, Biotechnology, Geoecology*, 1 (253), 89-95 (2022). DOI: 10.52065/2520-2669-2022-253-1-89-95
18. S.N. Rusanova, K.B. Vernigorov, V.V. Bushkov, Yu.M. Kazakov, S.A. Efremov, O.V. Stoyanov, *Plastic masses*, 4, 48-52 (2024) DOI: 10.35164/0554-2901-2024-04-48-52.
19. K.B. Vernigorov, S.V. Nechipurenko, B.B. Yermukhametova, V.V. Bushkov, G.S. Irmukhametova, A.Zh. Alikulov, O.V. Stoyanov, Y.M. Kazakov, S.A. Efremov, *VESTNIK KazUTB*, 4 (25), 178-185 (2024). DOI: 10.58805/kazutb.v.4.25-610.
20. V.Y. Malysheva, N.I. Fedorova, Z.R. Ismailov *Chemistry in the interests of sustainable development* **28**, 577-582. (2020). DOI: 10.15372/KhUR2020265.
21. S. Munkhtsetseg, N.A. Poklonskii, A.V. Khomich, J. Davaasambuu *Journal of Applied Spectroscopy*, **74**, 3, 304-309 (2007).
22. V.Gómez-Serrano, M.C.Fernández-González, M.L.Rojas-Cervantes, M.F.Alexandre-Franco, A.Macías-García. *Bulletin of Materials Science*, **26**, 7, 721 - 732 (2003).
23. H.W.van der Marel, H.Beutelspacher. *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*, Amsterdam, Elsevier, 396 pp. (1976).

References

1. Kh.S. Abzaldinov, A.F. Yarullin, N.E. Temnikova, S.A. Efremov, S.V. Nechipurenko, A.V. Kasperovich, Yu.M. Kazakov, O.V. Stoyanov, *Herald of Technological University*, **26**, 10, 57-68 (2023). DOI: 10.55421/1998-7072_2023_26_10_57.
2. A. Rigail-Cedeño, M. Lazo, J. Gaona, J. Delgado, C.V. Tapiabastidas, A.L. Rivas, E. Adrián, R. Perugachi, *J. Manuf. Mater. Process.*, **6**, Article 67 (2022). DOI: 10.3390/jmmp6040067.

3. A.S. Mohite, A.R. Jagtap, M.S. Avhad, A.P. More, *Energy Nexus*, **7**, 100134-100153 (2022). DOI: 10.1016/j.nexus.2022.100134.
4. J.O. Agunsoye, T.S. Isaac, S.O. Samuel, *J. Miner. Mater. Characteriz. Eng.*, **11**, 8, 774-779 (2012). DOI: 10.4236/jmmce.2012.118066.
5. S. Muthukumar, K. Lingadurai, *Global J. Eng. Sci. Res.*, **1**, 3, 19-23 (2014).
6. M. Barczewski, K. Sałasińska, J. Szulc, *Polym. Test.*, **75**, 1-11 (2019). DOI: 10.1016/j.polymertesting.2019.01.017.
7. M. Yu, R. Huang, C. He, Q. Wu, X. Zhao, *Int. J. Polym. Sci.*, **4**, Article 2520670 (2016). DOI: 0.1155/2016/2520670
8. R. Paul, D. Zindani, S. Bhowmik, *Arabian Journal for Science and Engineering*, **48**, 3, 3615-3630 (2023). DOI: 10.1007/s13369-022-07221-6
9. A. Hejna, M. Barczewski, P. Kosmela, O. Mysiukiewicz, *Waste and Biomass Valorization*, **14**, 2691-2706 (2023). DOI: 10.1007/s12649-023-02041-7.
10. C. X. Viet, A. Masa, R. K. Shuib, H. Ismail, N. Hayeemasae, *Journal of Rubber Research*, **26**, 17-26 (2023). DOI: 10.1007/s42464-023-00194-7.
11. Eurasian Patent 045499 B1, IPC C08K 3/013, C08K 3/04, C08K 3/34. The use of carbon-silicon composite as a filler, announ. 30.06.2021, publ. 29.11.2023.
12. V.V. Bobrova, N.R. Prokopchuk, S.A. Efremov, S.V. Nechipurenko, O.V. Stoyanov, *Herald of Technological University*, **25**, 6, 86-90 (2022). DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_6_86
13. V.V. Bobrova, N.R. Prokopchuk, S.A. Efremov, S.V. Nechipurenko, *Proceedings of BSTU. Series 2: Chemical technologies, Biotechnology, Geoecology*, 2 (259), 156-164 (2022). DOI: 10.52065/2520-2669-2022-259-2-156-164.
14. V.V. Bobrova, N.R. Prokopchuk, S.A. Efremov, S.V. Nechipurenko, O.V. Stoyanov, *Herald of Technological University*, **26**, 2, 60-63 (2023). DOI: 10.55421/1998-7072_2023_26_2_60.
15. V.V. Bobrova, N.R. Prokopchuk, S.A. Efremov, S.V. Nechipurenko, O.V. Stoyanov, *Herald of Technological University*, **26**, 3, 50-52 (2023). DOI: 10.55421/1998-7072_2023_26_3_50.
16. V.V. Bobrova, N.R. Prokopchuk, S.A. Efremov, S.V. Nechipurenko *Proceedings of BSTU. Series 2: Chemical technologies, Biotechnology, Geoecology*, 1(265), 95-103 (2023). DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-11.
17. V.V. Bobrova, N.R. Prokopchuk, S.A. Efremov, S.V. Nechipurenko, *Proceedings of BSTU. Series 2: Chemical technologies, Biotechnology, Geoecology*, 1 (253), 89-95 (2022). DOI: 10.52065/2520-2669-2022-253-1-89-95
18. S.N. Rusanova, K.B. Vernigorov, V.V. Bushkov, Yu.M. Kazakov, S.A. Efremov, O.V. Stoyanov, *Plastic masses*, 4, 48-52 (2024) DOI: 10.35164/0554-2901-2024-04-48-52.
19. K.B. Vernigorov, S.V. Nechipurenko, B.B. Yermukhametova, V.V. Bushkov, G.S. Irmukhametova, A.Zh. Alikulov, O.V. Stoyanov, Y.M. Kazakov, S.A. Efremov, *VESTNIK KazUTB*, 4 (25), 178-185 (2024). DOI: 10.58805/kazutb.v.4.25-610.
20. V.Y. Malysheva, N.I. Fedorova, Z.R. Ismailov *Chemistry in the interests of sustainable development* **28**, 577-582. (2020). DOI: 10.15372/KhUR2020265.
21. S. Munkhtsetseg, N.A. Poklonskii, A.V. Khomich, J. Davaasambuu *Journal of Applied Spectroscopy*, **74**, 3, 304-309 (2007).
22. V.Gómez-Serrano, M.C.Fernández-González, M.L.Rojas-Cervantes, M.F.Alexandre-Franco, A.Macías-García. *Bulletin of Materials Science*, **26**, 7, 721 - 732 (2003).
23. H.W.van der Marel, H.Beutelspacher. *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*, Amsterdam, Elsevier, 396 pp. (1976).

24. S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides *Progress in Polymer Science*, **33**, 1119-1198 (2008). DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008
25. J. Golebiewski, A. Galeski *Composites Science and Technology*, **67**, 15-16, 3442-3447 (2007). DOI: 10.1016/j.compscitech.2007.03.007.

© **К. Б. Вернигоров** – к.х.н., генеральный директор, ООО «Сибур ПолиЛаб», Москва, Россия; **В. И. Машуков** – к.х.н., директор «Прикладные разработки», ООО «Сибур ПолиЛаб»; **В. В. Бушков** – директор «Развитие и инжиниринг новых технологий», ООО «СИБУР», Москва, Россия; **С. А. Ефремов** – академик КазНАЕН, д.х.н., проф. каф. Аналитическая, коллоидная химия и технология редких элементов КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан; г.н.с., НИА РК, Алматы, Казахстан; **С. Н. Русанова** – д.х.н., доцент, доцент каф. Технологии пластических масс (ТПМ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, s-n-r_2004@mail.ru; **А. И. Хасанов** – к.техн.н., доцент, доцент каф. ТПМ, КНИТУ; **А. И. Загидуллин** – к.техн.н., доцент, доцент каф. ТПМ, КНИТУ; **А. И. Вагапова** – аспирант, ассистент каф. Технологии переработки полимеров и композиционных материалов, КНИТУ; **Ю. М. Казаков** – д.техн.н., доцент, профессор каф. Химии и технологии переработки эластомеров, ректор, ФГБОУ ВО КНИТУ; **О. В. Стоянов** – д.техн.н., профессор, заведующий каф. ТПМ, КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru.

© **K. B. Vernigorov** – PhD (Chemical Sci.), General Director, Sibir Polylab LLC, Moscow, Russia; **V. I. Mashukov** – PhD (Chemical Sci.), Director of Applied Developments, Sibir PolyLab LLC, Moscow, Russia; **V. V. Bushkov** – Director, Business Development and New Processes Engineering, SIBUR LLC, Moscow, Russia; **S. A. Efremov** – Academician of KazNANS, Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor of the Department of Analytical, colloidal chemistry and technology of rare elements, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan; Chief Researcher, National Engineering Academy of RK, Almaty, Kazakhstan; **S. N. Rusanova** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Plastics Technology (PT), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kasan, Russia, s-n-r_2004@mail.ru; **A. I. Khasanov** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, Associate Professor of the PT department, KNRTU; **A. I. Zagidullin** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, Associate Professor of the PT department, KNRTU; **A. I. Vagapova** – PhD-student, Assistant of the Department of Polymer and Composite Materials Processing Technology, KNRTU; **Yu. M. Kazakov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Associate Professor, Professor of the Department of Elastomers Chemistry and Processing Technology, Rector, KNRTU; **O. V. Stoyanov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Head of the PT department, KNRTU, ov_stoyanov@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 30.06.25.

Дата принятия рукописи в печать – 11.07.25.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 620.193

DOI 10.55421/3034-4689_2025_28_8_51

М. В. Сафин, А. Ф. Дресвянников

КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ В СФЕРЕ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

Ключевые слова: квантовые точки, мониторинг коррозионных процессов, защита от коррозии, ингибиторы коррозии

В настоящем обзоре рассматриваются современные достижения в области синтеза и применения углеродных квантовых точек (CQDs) для защиты металлических материалов от коррозии и её мониторинга. Особое внимание уделяется двойной функциональности этих наноматериалов, как эффективных ингибиторов коррозии и как высокочувствительных флуоресцентных сенсоров, способных к раннему обнаружению коррозионных процессов. Представлены механизмы ингибирующего действия CQDs в кислых и солевых средах, включая адсорбцию, образование защитных пленок и блокирование анодных и катодных реакций. Обобщены данные о влиянии химического состава, размера и типа додирования (N-, S-, P-допированные точки) на эффективность ингибирования, достигающую 97% в агрессивных средах. Представлены сравнительные характеристики ингибирующей эффективности квантовых точек (QD) в кислотных (HCl , H_2SO_4) и солевых ($NaCl$) растворах, в том числе для стали, алюминиевых сплавов и меди. Отмечены преимущества углеродных точек: высокая биосовместимость, низкая токсичность, хорошая растворимость в воде, устойчивость к высоким температурам и относительно высокая экологическая безопасность. Кроме ингибирующей функции, рассматриваются дополнительные свойства QD, такие как оптическая активность и чувствительность к ионам металлов, которые могут быть использованы для интеграции в «умные» защитные покрытия. Основное внимание уделено ингибирующему действию наночастиц и их применению в качестве альтернативы традиционным анткоррозионным агентам. Информация, полученная из различных источников научной литературы подчёркивает потенциал квантовых углеродных точек, как компонентов интеллектуальных анткоррозионных систем нового поколения, объединяющих функции ингибирования, самодиагностики и визуального мониторинга.

М. В. Safin, A. F. Dresvannikov

QUANTUM DOTS IN CORROSION PROTECTION

Keywords: quantum dots, corrosion monitoring, corrosion protection, corrosion inhibitors

This review highlights recent advances in the application of carbon quantum dots (CQDs) for corrosion protection and monitoring of metallic materials. Particular emphasis is placed on the dual functionality of these nanomaterials: their effectiveness as corrosion inhibitors and their role as highly sensitive fluorescent sensors capable of early detection of corrosion processes. The mechanisms of CQD inhibition in acidic and saline environments are discussed, including adsorption, protective film formation, and suppression of anodic and cathodic reactions. The review summarizes current findings on how chemical composition, particle size, and doping type (e.g., N-, S-, and P-doped CQDs) influence inhibition efficiency, which can reach up to 97% in aggressive media. Comparative data are presented for the inhibitory performance of quantum dots in acidic (HCl , H_2SO_4) and saline ($NaCl$) solutions, including their effects on steel, aluminum alloys, and copper. Key advantages of carbon quantum dots—such as high biocompatibility, low toxicity, good water solubility, thermal stability, and potential environmental safety—are outlined. Beyond their inhibitory function, additional properties of CQDs, such as optical activity and sensitivity to metal ions, are explored with a view toward integration into “smart” protective coatings. Nevertheless, the main focus is on their inhibition capability and their potential as alternatives to conventional anticorrosive agents. This review underscores the promise of quantum and carbon dots as key components in next-generation intelligent anticorrosion systems that combine inhibition, self-diagnosis, and visual monitoring functions.

Введение

Квантовые точки - наноразмерные полупроводниковые материалы, которые могут генерировать, удерживать электрические заряды: либо электроны, либо дырки. Они обладают промежуточными свойствами между объёмными полупроводниками и отдельными атомами или молекулами. Их электронные свойства изменяются в зависимости от размера и формы [1]. Квантовые точки, например, селенид свинца ($PbSe$), могут производить более одного экситона из одного фотона высокой энергии посредством процесса умножения носителей или генерации множественных экситонов (МЭГ). С другой стороны, квантово-ограниченные основные состояния коллоидных квантовых точек (например, сульфида свинца, PbS),

включённые в полупроводники с более широкой запрещённой зоной (например, перовскит), могут генерировать фототок из фотонов с энергией ниже энергии запрещённой зоны основного материала через процесс двухфотонного поглощения [2, 3].

Ароматические самоорганизующиеся монослои (SAM) (например, 4-нитробензойная кислота) можно использовать для выравнивания энергетических зон на электродах и повышения эффективности. Этот метод обеспечивает рекордный КПД преобразования мощности (РСЕ) 10,7 % [4]. SAM расположен между пленкой коллоидных квантовых точек (CQD) $ZnO-PbS$ и применяется для выравнивания энергетических зон с помощью дипольного момента молекулы

SAM, а конфигурацию энергетических зон можно изменить с помощью плотности, дипольного момента и ориентации молекулы SAM [4].

При фотокатализе пары электронов и дырок, образующиеся в квантовой точке при превышении энергии запрещённой зоны, вызывают окислительно-восстановительные реакции. Как правило, фотокатализическая активность точек связана с размером частиц и степенью заполнения их квантовой потенциальной ямы [5]. Это связано с тем, что ширина запрещённой зоны определяет химическую энергию, запасённую в квантовой точке в возбуждённом состоянии.

Данные свойства квантовых точек позволяют использовать последние не только в оптоэлектронике и катализе, но и в качестве ингибиторов коррозии. В качестве аналогов можно отметить работу [6], где авторами предложен способ повышения устойчивости нержавеющих сталей к коррозии, основанный на электролитическом нанесении точечных палладиевых нанопокрытий образцов стали 12Х18Н10Т, электрохимически обработанных при плотности тока 1,0 мА/см² и инфразией частоте. Установлено, что наибольшее скопление субиндивидов новой фазы (Pd) наблюдается на участках, имеющих искусственно созданные дефекты поверхности. В работе [7] представлен способ электрохимического осаждения точечных наноразмерных покрытий из благородного металла (в частности, палладия) титанового сплава. Образцы титанового сплава, модифицированные под действием переменного и постоянного тока в исследуемом растворе, подвергались коррозионным испытаниям в среде соляной кислоты с концентрацией 5,0 М. Испытания показали, что наиболее коррозионно-устойчивым является образец с поверхностью, точечно легированной палладием с применением переменного тока инфразией частоты.

Квантовые точки для мониторинга коррозии. Углеродные квантовые точки (CQDs) в последние годы активно используются при мониторинге коррозии металлических материалов. Флуоресцентные свойства CQDs, в частности, их высокая фотостабильность, эмиссия, зависящая от размеров нанообъектов, широкий спектр возбуждения и возможность функционализации поверхности, делают эти наночастицы перспективными сенсорными агентами для раннего обнаружения коррозионных процессов.

В процессе коррозии металлов, особенно железа и меди, в раствор поступают ионы Fe³⁺ и Cu²⁺, а также имеет место локальное изменение pH и влажности. Квантовые и углеродные точки способны селективно взаимодействовать с данными ионами, что приводит к изменению их флуоресцентных характеристик (гашение или усиление эмиссии). Это явление лежит в основе высокочувствительных флуоресцентных сенсоров, способных фиксировать начало коррозии задолго до появления видимых повреждений. Так, например, углеродные точки, синтезированные из биосовместимых прекурсоров, демонстрируют высокую чувствительность к ионам Fe³⁺, изменяя интенсивность свечения в присутствии последних, что позволяет использовать их в качестве флуоресцентных индикаторов в составе защитных покрытий или композитов [8].

Одним из ярких примеров применения QD для визуального мониторинга является использование CdS@ZnS core-shell квантовых точек, инкапсулированных в эпоксидную матрицу. Такие покрытия способны воспроизвести распространение микротрещин на поверхности металла за счёт изменения интенсивности фотолюминесценции вдоль трещины. Показано, что трещины шириной до 10 мкм могут быть обнаружены с точностью до 0,1 мкм, а минимальная фиксируемая ширина на кончике трещины составляет 0,72 мкм [9]. Это открывает новые возможности для разработки неразрушающих методов диагностики металлоконструкций в режиме реального времени.

Дополнительный интерес представляют возможности интеграции квантовых точек в интеллектуальные самодиагностирующие системы, включая полимерные покрытия, сенсорные слои, оптические волокна и микрокапсулы. Такие системы способны не только предотвращать коррозию за счёт ингибиторного действия наночастиц, но и визуально сигнализировать о нарушении целостности защитного слоя или начале коррозионного процесса.

Квантовые точки как ингибиторы коррозии в кислой среде. В нефтегазовой промышленности кислотная обработка используется для удаления отложений коррозии внутри металлических труб. В этих процессах для кислотной обработки применяются наиболее агрессивные растворы (HCl и H₂SO₄) [10-17]. В результате поверхность металлических материалов подвергается значительной коррозии. Для защиты металлических материалов от разрушения в кислотные растворы вводят ингибиторы коррозии. В настоящее время используется несколько типов ингибиторов коррозии. Среди них присутствуют и ингибиторы на основе углеродных точек (CD), которые считаются более эффективными и экологически безопасными. В последнее время проведен ряд исследований, посвящённых ингибиторам коррозии на основе CD. Так, Вандана Сарасват и Махендра Ядав синтезировали S, N, CO-допированные (CD1) и N-допированные (CD2) углеродные точки. Их химическая структура подтверждена методами просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии Рамана и FTIR-анализа. Размеры CD1 и CD2 лежат в диапазоне 1,63 - 2 нм. Степень защиты CD1 и CD2 мягкой углеродистой стали в 15% HCl исследовалась с использованием электрохимических, гравиметрических методов и анализа морфологии поверхности. Подтверждено, что данные CD являются экологически безопасными ингибиторами коррозии; максимальная эффективность ингибирования CD1 и CD2 составила 96,40% и 90,00% при концентрации 100 ppm, соответственно. Полученные изотермы адсорбции Ленгмюра подтвердили сорбционный характер взаимодействия выбранных CD-ингибиторов с поверхностью металла (физическая адсорбция). Результаты XPS показали, что гетероатомы в составе CD связываются с поверхностью стали; именно это взаимодействие в основном отвечает за ингибирующее действие [18].

Сао и соавторы представили N-допированные функционализированные углеродные точки (N-CDs),

которые могут выступать в качестве экологически безопасных ингибиторов. Катодное выделение водорода и анодное растворение стали значительно снижаются в присутствии N-CDs. Изотермы адсорбции Ленгмюра показали, что N-CDs адсорбируются на поверхности стали, образуя барьерный слой, препятствующий контакту поверхности металла с коррозионными агентами. Азот, связанный с углеродом, обеспечивает физическую адсорбцию, тогда как хемосорбция осуществляется за счёт атомов азота, включенных в структуры, подобные пиридину и пирролу [19].

JieLv и соавторы синтезировали новые N-допированные углеродные точки (cdh-CDs) из недорогих продуктов — уротропина, лимонной кислоты и диэтилентриамина — с помощью микроволнового метода. Этот метод позволил получить экономически целесообразные cdh-CDs для использования в качестве ингибиторов коррозии в нефтегазовой промышленности. Исследование также доказало, что cdh-CDs являются отличными антакоррозионными агентами для стальных материалов в сильно кислых, агрессивных растворах, и, кроме того, обладают водорасторимостью, биосовместимостью, низкой токсичностью и хорошими оптическими свойствами [20].

Cui и соавторы использовали микроволновой метод для синтеза новых N-допированных углеродных точек (NCDs) из моногидрата лимонной кислоты ($\text{CA}\cdot\text{H}_2\text{O}$) и этаноламина (EA). Электрохимические и гравиметрический методы продемонстрировали отличную ингибирующую способность данных NCDs. Наличие пирролового азота в структуре NCDs является основным фактором ингибиции, так как спаренные электроны атомов азота заполняют вакантные d-орбитали железа. В результате NCDs прочно адсорбируются поверхностью металла, формируя защитную плёнку, которая максимально изолирует металлическую поверхность от агрессивной среды и препятствует коррозии [21].

Liu и соавторы представили три новых N-допированных углеродных точки (N-CD) в качестве ингибиторов коррозии стальных образцов в кислой среде. Установлено, что: (i) максимальная степень ингибиции N-CDs достигает 94,23% (при 150 °C), 97,43% (при 180 °C) и 90,32% (при 210 °C) при концентрации 200 мг/л; (ii) азот введён в углеродные квантовые точки в виде структур, подобных пиридину, пирролу и графитному азоту, что способствует повышению эффективности ингибиции; (iii) расчёты, проведенные методом молекулярной динамики показали, что N-CDs адсорбируются на границе раздела сталь/раствор в параллельной ориентации [20].

Сен и соавторы впервые исследовали ингибиющую способность новых N и S со-допированных углеродных точек (N,S-CDs) на алюминиевых сплавах 5052 в более агрессивной кислой среде. Полученные результаты подтвердили, что N,S-CDs являются отличными ингибиторами коррозии алюминия при низких концентрациях в кислых средах. Коррозионно-стойкая плёнка формируется на поверхности алюминия за счёт диффузии и агрегации N,S-CDs. Анализ дзета-потенциала показал, что N,S-CDs более ста-

бильны в кислых средах. Также установлено, что размер наночастиц CDs влияет на эффективность ингибиции — с увеличением их размера скорость ингибиции уменьшается [23].

Qiang и соавторы синтезировали новые углеродные точки (CDs) для защиты меди в кислой среде. При защите формируется антакоррозионный барьер из CDs на поверхности металла, блокируя процесс коррозии. Установлено, что: (i) изученные CDs являются ингибиторами катодных процессов; (ii) CDs взаимодействуют с поверхностью меди электростатически; (iii) механизмы анодных (растворение меди) и катодных (восстановление кислорода) реакций изменяются под действием ингибиторов коррозии на основе CDs [24].

В последующих исследованиях синтезированы новые N-допированные углеродные точки (NCDs) с использованием p-фенилендиамина (p-PD) и o-фенилендиамина (o-PD), которые с помощью ультразвука растворяли в этаноле, а затем переносили в автоклав из политетрафторэтилена. После охлаждения продуктов синтеза получены p-CDs и o-CDs [25]. Также показано, что анодная плотность тока снижается в значительной степени в присутствии CDs. P-CDs и o-CDs адсорбируются на поверхности стали за счёт физической и химической адсорбции. p-CDs и o-CDs содержат больше атомов азота и ароматических колец, в которых присутствуют спаренные и делокализованные π -электроны. Эти свойства квантовых точек преимущественно обеспечивают их ингибирующую способность.

Zhou и соавторы использовали новый метод микроразового электрохимического расщепления для крупномасштабного получения азотсодержащих углеродных квантовых точек (N-CQDs) из предварительно прокалённого углеродного анода (PCA) в электролите на основе бикарбоната аммония. Этот ингибитор оказался более эффективным при защите медных поверхностей в кислой среде. Также установлено, что: (i) процессы коррозии и электрохимические реакции контролируются в присутствии ингибитора коррозии; (ii) N-CQDs реагируют с ионами меди с образованием активного комплекса ($\text{N-CQDs/Cu}_x\text{O}$), который осаждается на поверхности металла; (iii) благодаря уменьшению стерических затруднений и росте активности атомов кислорода и азота упрощается образование компактной защитной плёнки N-CQDs/ Cu_xO [26].

Новый азотсодержащий ингибитор коррозии на основе углеродных точек синтезирован гидротермальным методом из прекурсоров: n-бутиламина и метакриловой кислоты [27]. Установлено, что плотность коррозионного тока и сопротивление электрохимического импеданса существенно увеличиваются в присутствии этих ингибиторов. Данный эффект объясняется образованием адсорбционной плёнки на поверхности стали за счёт диффузии и агрегации. В этих системах механизмы химической и физической адсорбции являются доминирующими.

В ряде работ синтезировали экономически и экологически эффективные углеродные квантовые точки, в частности, подтвердив их ингибиющую эффективность. Так, например:

- получены функционализированные углеродные точки (FCDs) конъюгацией лимонной кислоты и имидазольных углеродных точек (CA-CDs) [20];
- получены новые N-допированные углеродные точки (CDs) пиролизом цитрата аммония при 180 °C в течение 1, 2 и 3 часов [28];
- синтезированы новые ингибиторы (N-CDs) гидротермальным методом из прекурсоров этил(метил)амина и метакриловой кислоты [29];
- получены N-допированные углеродные точки (N-CDs) с помощью реакции лимонной кислоты с L-гистидином [30];
- модифицированы функционализированные имидазолом углеродные точки на основе лимонной кислоты для получения новых CDs [31].

Показано также, что потенциал разомкнутой цепи (OCP) оставался практически стабильным в течение времени погружения, что свидетельствует о стабильности защитной углеродной плёнки на металлической поверхности. CDs эффективно осаждались на поверхности металла в кислой среде, защищая металл от разрушения. Катодные и анодные кривые Тафеля значительно изменяются при добавлении CDs в кислую среду, что указывает на то, что катодное выделение водорода и анодное растворение железа практически прекращается в присутствии углеродных квантовых точек. Сопротивление раствора и сопротивление поляризации значительно увеличиваются в присутствии CDs, что свидетельствует о хороших поляризационных свойствах этих молекул. Результаты XPS подтвердили [30], что γ -FeOOH, α -FeOOH, Fe_3O_4 хлорид- и прочие ионы, образующиеся в процессе коррозии удалялись с поверхности металла в присутствии CDs.

Углеродные квантовые точки как ингибиторы коррозии в солевых растворах. Металлические материалы легко подвергаются коррозии в солевых средах, так как эти растворы содержат хлорид- ионы — агрессивные и коррозионно-активные частицы. Эти ионы эффективно адсорбируются металлическими поверхностями и вступают в реакцию с ионами металла с образованием коррозионных отложений [33, 34]. Подземные воды, морская вода и водная фаза сырой нефти являются примерами наиболее минерализованных сред. Металлические материалы в этих условиях подвержены интенсивной коррозии. В настоящее время для защиты металла от коррозии в солевых средах используются различные ингибиторы. Современная промышленность заинтересована в экологически безопасных, эффективных и недорогих ингибиторах коррозии. Поэтому в ряде исследований предложено использовать углеродные квантовые точки (CDs) для защиты от коррозии в данных средах. К примеру, K. Keerthana и P. Muhamed Ashraf предложили новый ингибитор коррозии углеродистой стали на основе углеродных точек, эксплуатируемой в 3,5%-ном растворе NaCl. Изученные CDs отличаются высокой химической и термической стабильностью, низкой токсичностью, высокой электропроводностью и экологичностью, что делает их эффективными ингибиторами. Хитозан модифицировали уксусной кислотой для синтеза ланых кванто-

вых точек. Результаты циклической вольтамперометрии (CV) показали, что пик окисления Fe_2O_3 фиксируется при $-0,35$ В в коррозионной среде, а пик восстановления — при $-0,90$ В. При наличии CDs окислительно-восстановительные пики не наблюдаются, что указывает на формирование ингибирующего слоя, блокирующего коррозию на поверхности металла [35].

Yang и соавт. модифицировали углеродные точки на основе лимонной кислоты имидазолом (IM-CDs) и исследовали их ингибирующую способность на стали Q235 в солевом растворе (3,5 % мас. NaCl). Установлено, что заряд водорода на катодном участке блокируется в присутствии CDs. В результате увеличивается перенапряжение реакции выделения водорода, а катодный процесс кислотной коррозии замедляется. По данным электрохимических измерений, кривая Тафеля стали в растворе с ингибитором смещается в сторону более положительных значений потенциала по сравнению с таковой у стали в коррозионной среде без ингибитора. Это свидетельствует о значительном влиянии ингибитора на катодные электрохимические реакции. Также отмечен рост эффективности ингибирирования с увеличением концентрации ингибитора и времени выдержки. Значения энергии Гиббса указывают на физико-химический механизм адсорбции CDs в солевом растворе [33].

Ye и соавт. предложили новые CDs на основе азотсодержащих соединений для защиты стальных материалов в 3,5% NaCl. Этот ингибитор продемонстрировал высокую эффективность в щелочной среде, блокируя коррозионное действие Cl^- ионов за счёт конкурирующей физико-химической адсорбции. Молекулы CD легко протонируются и взаимодействуют с металлической поверхностью посредством электростатических сил. Анализ морфологии поверхности металла показал, что средняя шероховатость составляет 1,063 мкм в солевом растворе, а в присутствии CDs снижается до 0,763 мкм, что свидетельствует о сглаживании поверхности преимущественно за счёт физической адсорбции [31].

Liu и соавт. модифицировали CDs оксидом цинка-молибдена (ZnMoO, ZM) и исследовали их ингибирующую способность на углеродистой стали в солевом растворе [29]. Этот ингибитор содержит большое число аминогрупп и гидроксильных функциональных групп, что усиливает его эффективность. Результат объясняется химическим взаимодействием данных функциональных групп с металлической поверхностью с образованием прочных химических связей между металлом и ингибитором. Как установлено в ходе исследования, ёмкости плёнки и двойного электрического слоя, сопротивления плёнки, переноса заряда и раствора увеличиваются в присутствии модифицированных CDs в солевой среде, что свидетельствует о хороших поляризационных свойствах этих углеродных точек в случае стали в солевом растворе. Эффективность ингибирирования возрастает за счёт экранирования защитным слоем и подавления фотоэлектронов. Агрессивные хлорид- ионы и атомы кислорода блокируются благодаря формированию за-

щитной плёнки. Транспорт электронов на металлической поверхности замедляется, что снижает скорость окисления металла. Кроме того, CDs способны усиливать фотогенерацию электронов и обеспечивать накопление их большого количества на поверхности стали, что эффективно тормозит коррозию [37].

В последнее время ингибиторы коррозии инкапсулируют в нанопористые материалы для повышения их эффективности. К примеру, Вао и соавт. синтезировали новые азотсодержащие углеродные точки (N-CDs), которые затем инкапсулировали в наночастицы ZnO, получив композиции NCD@ZnO MCs. Выбор ZnO объясняется уникальными поверхностными свойствами и высокой структурной настраиваемостью наночастиц. В данной работе [35] исследовали противокоррозионные свойства NCD@ZnO MCs для сталей в 5% NaCl. Подтверждено, что такие углеродные точки с нанокапсулами являются отличными ингибиторами коррозии в агрессивной солевой среде.

Углеродные квантовые точки как ингибиторы в CO₂-насыщенных растворах. Коррозия металлических материалов в водной фазе сырой нефти представляет собой серьёзную проблему из-за насыщения содержащейся в нефти воды CO₂, что приводит к подкислению среды. Кроме того, сырья нефть сама по себе является достаточно минерализованной средой. Таким образом, коррозия металлов в CO₂-насыщенных растворах — одна из важнейших проблем в химической промышленности. В настоящее время для защиты от коррозии в CO₂-насыщенных растворах применяются различные ингибиторы коррозии, среди которых углеродные точки (CDs) являются собой новое направление. Так, Li и соавт. внедрили допированные азотом углеродные квантовые точки (N-CQDs) для защиты стали N80 в насыщенном CO₂ 3%-ном растворе NaCl. Причинами выбора N-CQDs являются их аморфная твёрдая структура, высокая гидрофильность, низкая токсичность, фотолюминесцирующая способность и высокая растворимость в воде. Эти углеродные точки синтезированы из уротропина, сульфаминовой кислоты, этилендиаминеттаукусной кислоты и ее динатриевой соли.

Эффективность ингибирования коррозии N-CQDs исследована методами спектрального анализа поверхности, измерения потерь массы металла и электрохимическими методами. Согласно полученным данным:

(i) N-CQDs демонстрируют высокую эффективность ингибирования коррозии стали N80 в агрессивной среде;

(ii) данный ингибитор активно адсорбируется на поверхности металла, образуя защитную плёнку, которая изолирует железо от контакта с ионами хлора.

Результаты морфологического анализа поверхности показали наличие атомов N и S на поверхности углеродистой стали, что подтверждает адсорбцию N-CQDs на этой поверхности [38]. Авторы установили, что в присутствии N-CQDs ёмкость плёнки и ёмкость двойного электрического слоя снижались, в то время как сопротивление переноса заряда возрастало. Свободные электронные пары в структуре N-CQDs

могли координироваться с орбиталами железа и кислорода, обеспечивая адсорбцию на поверхности стали.

Сен и соавт. синтезировали N,S-CDs и исследовали их ингибирующее действие на стальных образцах в CO₂-насыщенном 3%-м растворе NaCl [39]. Азотсодержащие атомы, гидроксильные и аминогруппы в составе N,S-CDs способствуют хемосорбции ингибитора на поверхности металла. Гидрофобная плёнка N,S-CD образовывалась в результате агломерации. N,S-CDs легко соединяются между собой за счёт электростатических взаимодействий и твёрдофазных реакций, обусловленных межмолекулярными силами (включая водородные связи). Координационные связи формируются между поверхностью металла и N,S-CDs посредством переноса p-электронов между d-орбиталами металла и обогащёнными электронами атомами азота.

Углеродные квантовые точки как ингибиторы микробиологической коррозии. В газовой и нефтяной промышленности микробиологическая коррозия до сего времени остаётся постоянной проблемой. Микроорганизмы, содержащиеся в сырой нефти и газе, вызывают коррозию внутренней поверхности металлических трубопроводов во время транспортировки нефти [39-48]. В процессе биокоррозии основную роль играют бактерии. Например, сульфатвосстанавливающие бактерии, присутствующие в сырой нефти, легко разрушают стальные трубы. В настоящее время для предотвращения микробиологической коррозии металлических материалов применяются различные методы. Наиболее распространёнными являются химические и механические воздействия, а также физическая очистка поверхности [43]. Однако, результаты современных исследований показывают, что химические методы являются наиболее эффективными. Так, использование биоцидов считается действенным химическим методом. Даже небольшое количество биоцидов способно уничтожить коррозионно-активные бактерии [43,49]. На сегодняшний день используется несколько типов биоцидов для защиты стальных материалов от воздействия сульфатвосстанавливающих бактерий [50].

Sara Taghavi Kalajahi и соавт. предложили использовать углеродные квантовые точки, жареные наночастицами меди (Cu/CQDs), в качестве противокоррозионного агента для защиты от микробиологической коррозии [51]. Авторы исследования подтвердили структуру Cu/CQDs с помощью FTIR-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа (XRD), энергодисперсионной спектроскопии (EDS) и сканирующей электронной микроскопии (SEM). В данной работе ингибирующая способность Cu/CQDs в средах с сульфатвосстанавливающими бактериями исследовалась методами электрохимического анализа (импедансная спектроскопия (EIS) и поляризационные кривые (PDP)). Полученные результаты подтвердили, что Cu/CQDs являются наиболее эффективными антибактериальными и противокоррозионными агентами для стали X60 в растворах сульфатвосстанавливающих бактерий при концентрации 50 ppm. Результаты морфологического анализа поверхности показали, что Cu/CQDs формируют биоплёнки

на поверхности металла (стали), которые эффективно ее изолируют от биокоррозионной среды и уничтожают сульфатвосстанавливающие бактерии [51].

Литература

1. C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 30, 545–610 (2000).
2. I. Ramiro, A. Martí, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 29, 705–713 (2021).
3. M. Alexandre, H. Águas, E. Fortunato, R. Martins, M. J. Mendes, *Light: Sci. Appl.*, 10, 231 (2021).
4. G.-H. Kim, *Nano Lett.*, 15, 7691–7696 (2015)
5. P. Palomaki, S. Keuleyan, *IEEE Spectrum*, 57, 24–29 (2020).
6. A. F. Dresvyannikov, A. N. Achmetova, A. E. Denisov *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*. 57, 6, 1165–1171, (2021).
7. А. Н. Ахметова, А. Ф. Дресвянников, А. Е. Денисов, О. А. Салмина, *Вестник технологического университета*. 26, 12, 97–102 (2023).
8. S. M. Pope, A. J. Francesconi, W. A. Crossland, *Appl. Opt.*, 54, 6433–6440 (2015).
9. T.-Q. Nguyen, A. Trentin, *Mater. Today Commun.*, 47, 113204 (2025).
10. M. Finsgar, J. Jackson, *Corros. Sci.*, 86, 17–41 (2014).
11. A. Abdulraheem, *ACS Omega*, 7, 13629–13643 (2022).
12. M. S. Kamal, I. Hussein, M. Mahmoud, A. S. Sultan, M. A. S. Saad, *J. Petrol. Sci. Eng.*, 171, 127–139 (2018).
13. H. Gamal, S. Elkhatatny, S. Al-Afnan, M. Bahgat, *ACS Omega*, 6, 1205–1215 (2021).
14. J. Peng, M. Li, *arXiv preprint arXiv:2003.08174* (2020).
15. A. Matamoros-Veloza, et al., *arXiv preprint arXiv:2009.11711* (2020).
16. Mahmoud Elsayed, Ahmed BinGhanim, Murtada Saleh Aljawad, Ammar El-Husseiny, Ridha Al-Abdrababnabi, Mohamed Mahmoud. *J. Petrol. Explor. Prod. Technol.*, 13, 917–927 (2023).
17. V. Saraswat, M. Yadav. *Chem. Select*, 5, 7347–7357 (2020).
18. S. Y. Cao, D. Liu, T. Wang, A. Ma, J. Gui, *Colloids Surf., A* 616, 126280 (2021).
19. M. Cui, Y. Qiang, W. Wang, H. Zhao, S. Ren, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 16, 151019 (2021).
20. Z. Liu, Y. Ye, H. Chen, *J. Clean. Prod.*, 270, 122458 (2020).
21. M. Cui, et al., *Appl. Surf. Sci.*, 443, 145–156 (2018).
22. Q. Zhou, G. Yuan, M. Lin, P. Wang, S. Li, J. Tang, J. Lin, Y. Huang, Y. Zhang, *J. Mater. Sci.*, 56, 12909–12919 (2021).
23. Y. W. Ye, Y. Zou, Z. Jiang, Q. Yang, L. Chen, S. Guo, H. Chen, *Journal of Alloys and Compounds*, 815, 152338 (2020).
24. Y. Ye, D. Yang, H. Chen, *J. Mater. Sci. Technol.*, 35, 2243–2253 (2019).
25. Y. W. Ye, Y. Yang, H. Chen, S. Guo, Q. Yang, L. Chen, H. Zhao, L. Wang, *Journal of Hazardous Materials*, 381, 121019 (2020).
26. Y. Ye, Z. Jiang, Y. Zou, H. Chen, S. Guo, Q. Yang, L. Chen, *J. Mater. Sci. Technol.*, 43, 144–153 (2020).
27. Y. W. Ye, D. Yang, H. Chen, *Journal of Cleaner Production*, 264, 121682 (2020).
28. D. Yang, Y. Ye, Y. Su, S. Liu, D. Gong, H. Zhao, *J. Clean. Prod.*, 229, 180–192 (2019).
29. Y. Song, G. Jiang, Y. Chen, P. Zhao, Y. Tian, *Sci. Rep.*, 7, 6865 (2017).
30. P. M. Natishan, W. E. O'Grady, *J. Electrochem. Soc.*, 161, 421–432 (2014).
31. Y. Ye, D. Zhang, Y. Zou, H. Zhao, H. Chen, *Journal of Cleaner Production*, 264, 121682 (2020).
32. D. Yang, Y. Ye, Y. Su, S. Liu, D. Gong, H. Zhao, *Journal of Cleaner Production*, 229, 180–192 (2019).
33. Y. Song, G. Jiang, Y. Chen, P. Zhao, Y. Tian, *Scientific Reports*, 7, 6865 (2017).
34. P. M. Natishan, W. E. O'Grady, *Journal of The Electrochemical Society*, 161, 19, 421–432 (2014).
35. A. K. Keerthana, P. M. Ashraf, *Applied Nanoscience*, 10, 4, 1061–1071 (2020).
36. X.-R. Liu, X.-X. Sheng, X.-Y. Yuan, J.-K. Liu, X.-W. Sun, X.-H. Yang, *Dyes and Pigments*, 175, 108148 (2020).
37. Y. Bao, Y. Yan, Y. Wei, J. Ma, W. Zhang, C. Liu, *Journal of Materials Science*, 56, 8, 5143–5160 (2021).
38. J. Li, J. Lv, L. Fu, M. Tang, X. Wu, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 93, 3, 380–392 (2020).
39. T. L. Skovhus, D. Enning, J. S. Lee (eds.), *Microbiologically Influenced Corrosion in the Upstream Oil and Gas Industry*, CRC Press, Boca Raton, 2017. 558 p.
40. J. Mand, D. Enning, *Microbial Biotechnology*, 14, 1, 171–185 (2021).
41. X. Lv, C. Wang, J. Liu, W. Sand, I.-I. Nabuk Etim, Y. Zhang, A. Xu, J. Duan, R. Zhang, *Materials*, 17, 20, 4996 (2024).
42. T. Padmalatha Rao, M. Lavanya, *Journal of Bio- and Tribocorrosion*, 9, 77 (2023).
43. D. Enning, J. Garrelfs, *Applied and Environmental Microbiology*, 80, 4, 1226–1236 (2014).
44. R. Javaherdashti, *Microbiologically Influenced Corrosion: An Engineering Insight*, Springer, Cham. 2008. 164 p.
45. I. B. Beech, J. Sunner, *Current Opinion in Biotechnology*, 15, 3, 181–186 (2004).
46. H. A. Videla, L. K. Herrera, *International Microbiology*, 8, 3, 169–180 (2005).
47. B. J. Little, J. S. Lee, *Microbiologically Influenced Corrosion*, Wiley-Interscience, Hoboken, 2007. 304 p.
48. W. A. Hamilton, *Biofouling*, 19, 1, 65–76 (2003).
49. S. Kakooei, M. C. Ismail, B. Ariwahjoedi, *World Applied Sciences Journal*, 17, 4, 524 (2012).
50. W.-C. Tseng, T.-J. Wu, Y.-J. Chang, H.-W. Cheng, T.-Y. Fang, *Journal of Biotechnology*, 259, 168–174 (2017).
51. S. T. Kalajahi, B. Rasekh, F. Yazdian, J. Neshati, L. Taghavi, *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 32, 40537–40551 (2020).

References

1. C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 30, 545–610 (2000).
2. I. Ramiro, A. Martí, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 29, 705–713 (2021).
3. M. Alexandre, H. Águas, E. Fortunato, R. Martins, M. J. Mendes, *Light: Sci. Appl.*, 10, 231 (2021).
4. G.-H. Kim, *Nano Lett.*, 15, 7691–7696 (2015)
5. P. Palomaki, S. Keuleyan, *IEEE Spectrum*, 57, 24–29 (2020).
6. A. F. Dresvyannikov, A. N. Achmetova, A. E. Denisov *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*. 57, 6, 1165–1171, (2021).
7. А. Н. Ахметова, А. Ф. Дресвянников, А. Е. Денисов, О. А. Салмина, *Вестник технологического университета*. 26, 12, 97–102 (2023).
8. S. M. Pope, A. J. Francesconi, W. A. Crossland, *Appl. Opt.*, 54, 6433–6440 (2015).
9. T.-Q. Nguyen, A. Trentin, *Mater. Today Commun.*, 47, 113204 (2025).
10. M. Finsgar, J. Jackson, *Corros. Sci.*, 86, 17–41 (2014).
11. A. Abdulraheem, *ACS Omega*, 7, 13629–13643 (2022).
12. M. S. Kamal, I. Hussein, M. Mahmoud, A. S. Sultan, M. A. S. Saad, *J. Petrol. Sci. Eng.*, 171, 127–139 (2018).
13. H. Gamal, S. Elkhatatny, S. Al-Afnan, M. Bahgat, *ACS Omega*, 6, 1205–1215 (2021).
14. J. Peng, M. Li, *arXiv preprint arXiv:2003.08174* (2020).
15. A. Matamoros-Veloza, et al., *arXiv preprint arXiv:2009.11711* (2020).

16. Mahmoud Elsayed, Ahmed BinGhanim, Murtada Saleh Aljawad, Ammar El-Husseiny, Ridha Al-Abdrababnabi, Mohamed Mahmoud. *J. Petrol. Explor. Prod. Technol.*, 13, 917–927 (2023).
17. V. Saraswat, M. Yadav. *Chem. Select*, 5, 7347–7357 (2020).
18. S. Y. Cao, D. Liu, T. Wang, A. Ma, J. Gui, *Colloids Surf., A* 616, 126280 (2021).
19. M. Cui, Y. Qiang, W. Wang, H. Zhao, S. Ren, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 16, 151019 (2021).
20. Z. Liu, Y. Ye, H. Chen, *J. Clean. Prod.*, 270, 122458 (2020).
21. M. Cui, et al., *Appl. Surf. Sci.*, 443, 145–156 (2018).
22. Q. Zhou, G. Yuan, M. Lin, P. Wang, S. Li, J. Tang, J. Lin, Y. Huang, Y. Zhang, *J. Mater. Sci.*, 56, 12909–12919 (2021).
23. Y. W. Ye, Y. Zou, Z. Jiang, Q. Yang, L. Chen, S. Guo, H. Chen, *Journal of Alloys and Compounds*, 815, 152338 (2020).
24. Y. Ye, D. Yang, H. Chen, *J. Mater. Sci. Technol.*, 35, 2243–2253 (2019).
25. Y. W. Ye, Y. Yang, H. Chen, S. Guo, Q. Yang, L. Chen, H. Zhao, L. Wang, *Journal of Hazardous Materials*, 381, 121019 (2020).
26. Y. Ye, Z. Jiang, Y. Zou, H. Chen, S. Guo, Q. Yang, L. Chen, *J. Mater. Sci. Technol.*, 43, 144–153 (2020).
27. Y. W. Ye, D. Yang, H. Chen, *Journal of Cleaner Production*, 264, 121682 (2020).
28. D. Yang, Y. Ye, Y. Su, S. Liu, D. Gong, H. Zhao, *J. Clean. Prod.*, 229, 180–192 (2019).
29. Y. Song, G. Jiang, Y. Chen, P. Zhao, Y. Tian, *Sci. Rep.*, 7, 6865 (2017).
30. P. M. Natishan, W. E. O’Grady, *J. Electrochem. Soc.*, 161, 421–432 (2014).
31. Y. Ye, D. Zhang, Y. Zou, H. Zhao, H. Chen, *Journal of Cleaner Production*, 264, 121682 (2020).
32. D. Yang, Y. Ye, Y. Su, S. Liu, D. Gong, H. Zhao, *Journal of Cleaner Production*, 229, 180–192 (2019).
33. Y. Song, G. Jiang, Y. Chen, P. Zhao, Y. Tian, *Scientific Reports*, 7, 6865 (2017).
34. P. M. Natishan, W. E. O’Grady, *Journal of The Electrochemical Society*, 161, 19, 421–432 (2014).
35. A. K. Keerthana, P. M. Ashraf, *Applied Nanoscience*, 10, 4, 1061–1071 (2020).
36. X.-R. Liu, X.-X. Sheng, X.-Y. Yuan, J.-K. Liu, X.-W. Sun, X.-H. Yang, *Dyes and Pigments*, 175, 108148 (2020).
37. Y. Bao, Y. Yan, Y. Wei, J. Ma, W. Zhang, C. Liu, *Journal of Materials Science*, 56, 8, 5143–5160 (2021).
38. J. Li, J. Lv, L. Fu, M. Tang, X. Wu, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 93, 3, 380–392 (2020).
39. T. L. Skovhus, D. Enning, J. S. Lee (eds.), *Microbiologically Influenced Corrosion in the Upstream Oil and Gas Industry*, CRC Press, Boca Raton, 2017. 558 p.
40. J. Mand, D. Enning, *Microbial Biotechnology*, 14, 1, 171–185 (2021).
41. X. Lv, C. Wang, J. Liu, W. Sand, I.-I. Nabuk Etim, Y. Zhang, A. Xu, J. Duan, R. Zhang, *Materials*, 17, 20, 4996 (2024).
42. T. Padmalatha Rao, M. Lavanya, *Journal of Bio- and Tribocorrosion*, 9, 77 (2023).
43. D. Enning, J. Garrelfs, *Applied and Environmental Microbiology*, 80, 4, 1226–1236 (2014).
44. R. Javaherdashti, *Microbiologically Influenced Corrosion: An Engineering Insight*, Springer, Cham. 2008. 164 p.
45. I. B. Beech, J. Sunner, *Current Opinion in Biotechnology*, 15, 3, 181–186 (2004).
46. H. A. Videla, L. K. Herrera, *International Microbiology*, 8, 3, 169–180 (2005).
47. B. J. Little, J. S. Lee, *Microbiologically Influenced Corrosion*, Wiley-Interscience, Hoboken, 2007. 304 p.
48. W. A. Hamilton, *Biofouling*, 19, 1, 65–76 (2003).
49. S. Kakooei, M. C. Ismail, B. Ariwahjoedi, *World Applied Sciences Journal*, 17, 4, 524 (2012).
50. W.-C. Tseng, T.-J. Wu, Y.-J. Chang, H.-W. Cheng, T.-Y. Fang, *Journal of Biotechnology*, 259, 168–174 (2017).
51. S. T. Kalajahi, B. Rasekh, F. Yazdian, J. Neshati, L. Taghavi, *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 32, 40537–40551 (2020).

© **М. В. Сафин** – аспирант, Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия; **А. Ф. Дресвянников** – д-р хим. наук, проф., заведующий кафедрой Технологии электрохимических производств, КНИТУ, alfedr@kstu.ru.

© **M. V. Safin** – PhD-student, Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia; **A. F. Dresvyanikov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Full professor, Head of the Electrochemical Production Technologies department, KNRTU, alfedr@kstu.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 30.07.25.

Дата принятия рукописи в печать – 13.08.25.

С. Ю. Киреев, А. З. Янгуразова, С. Н. Киреева

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВА ОЛОВО-ЦИНК ИЗ ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА: ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИОННО-КИНЕТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ И ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ

Ключевые слова: кинетика, электроосаждение, сплав олово-цинк, щелочной электролит, защитные покрытия, вращающийся дисковый электрод, поляризационные кривые, диффузия.

В данной статье представлены результаты исследования кинетики электроосаждения сплава олово-цинк (Sn-Zn) из щелочного электролита с использованием методов потенциодинамики и вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Установлено, что процесс совместного осаждения олова и цинка контролируется смешанным диффузионно-кинетическим механизмом, что подтверждается линейной зависимостью обратной плотности тока от обратного корня угловой скорости вращения электрода. Определены коэффициенты диффузии ионов олова ($D_{Sn} \approx 1,77 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$) и цинка ($D_{Zn} \approx 1,97 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$), которые оказались значительно ниже значений для свободных ионов в водных растворах, что связано с образованием комплексов (станинатов и цинкатов) в щелочной среде и влиянием добавок (цитраты натрия и лаурилсульфата натрия). Поляризационные кривые показали, что цинк осаждается при менее отрицательных потенциалах ($-1,10 \text{ В}$ вместо $-1,20 \text{ В}$), демонстрируя деполяризацию, тогда как олово достигает предельного тока при $-1,40 \text{ В}$, что свидетельствует о диффузионных ограничениях. Состав сплава зависит от потенциала и скорости вращения электрода: при увеличении скорости с 100 до 1600 об/мин доля цинка в покрытии возрастает с 55% до 65% при $-1,45 \text{ В}$. Побочная реакция выделения водорода становится значительной при потенциалах ниже $-1,8 \text{ В}$, снижая эффективность осаждения. Температурные исследования выявили уменьшение энергии активации с $18,73 \text{ кДж/моль}$ при $-1,1 \text{ В}$ до $14,42 \text{ кДж/моль}$ при $-1,4 \text{ В}$, что указывает на усиление диффузионного контроля при более отрицательных потенциалах. Потенциодинамические измерения при скоростях развертки $1-100 \text{ мВ/с}$ подтвердили влияние нестационарных факторов на смещение кривых. Полученные результаты имеют важное значение для разработки экологически безопасных технологий нанесения защитных покрытий с контролируемым составом и улучшенными свойствами. Перспективными направлениями дальнейших исследований являются изучение влияния новых добавок и оптимизация состава электролита для повышения эффективности процесса.

S. Yu. Kireev, A. Z. Yangurazova, S. N. Kireeva

KINETICS OF ELECTRODEPOSITION OF TIN-ZINC ALLOY FROM ALKALINE ELECTROLYTE: INVESTIGATION OF DIFFUSION-KINETIC CONTROL AND OPTIMIZATION OF CONDITIONS

Keywords: kinetics, electrodeposition, tin-zinc alloy, alkaline electrolyte, protective coatings, rotating disk electrode, polarization curves, diffusion.

This article presents the results of a study on the kinetics of tin-zinc (Sn-Zn) alloy electrodeposition from an alkaline electrolyte using potentiodynamic and rotating disk electrode (RDE) methods. It has been established that the process of joint deposition of tin and zinc is controlled by a mixed diffusion-kinetic mechanism, which is confirmed by the linear dependence of the inverse current density on the inverse root of the angular velocity of the electrode rotation. The diffusion coefficients of tin ($D_{Sn} \approx 1,77 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$) and zinc ($D_{Zn} \approx 1,97 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$) ions were determined, which were significantly lower than the values for free ions in aqueous solutions, which is associated with the formation of complexes (stannates and zincates) in an alkaline environment and the influence of additives (sodium citrate and sodium lauryl sulfate). Polarization curves showed that zinc is deposited at less negative potentials (-1.10 V instead of -1.20 V), demonstrating depolarization, while tin reaches its limiting current at -1.40 V , indicating diffusion limitations. The composition of the alloy depends on the potential and the rotation speed of the electrode: when the speed is increased from 100 to 1600 rpm, the proportion of zinc in the coating increases from 55% to 65% at -1.45 V . The side reaction of hydrogen evolution becomes significant at potentials below -1.8 V , reducing the efficiency of deposition. Temperature studies revealed a decrease in activation energy from 18.73 kJ/mol at -1.1 V to 14.42 kJ/mol at -1.4 V , indicating an increase in diffusion control at more negative potentials. Potentiodynamic measurements at sweep rates of $1-100 \text{ mV/s}$ confirmed the influence of non-stationary factors on the displacement of the curves. The results obtained are important for the development of environmentally friendly technologies for applying protective coatings with controlled composition and improved properties. Promising areas for further research include studying the influence of new additives and optimizing the electrolyte composition to increase the efficiency of the process.

Введение

Электроосаждение сплавов олово-цинк (Sn-Zn) представляет собой перспективный метод получения защитных покрытий, обладающих высокой коррозионной стойкостью и экологической безопасностью, что делает их привлекательной альтернативой токсичным кадмиевым и хромовым покрытиям. Актуальность исследования кинетики этого процесса обусловлена необходимостью разработки устойчивых

технологий, обеспечивающих высокое качество покрытий для применения в автомобильной, аэрокосмической и электронной промышленности. Совместное осаждение олова и цинка осложняется различиями в их электрохимических характеристиках, конкуренцией с побочной реакцией выделения водорода и влиянием состава электролита, что требует глубокого изучения механизмов и кинетических закономерностей для достижения контролируемого состава сплава и оптимизации процесса.

Многие исследователи внесли значительный вклад в изучение электроосаждения сплавов Sn-Zn. Так, в работе [1] подчёркивали преимущества щелочных электролитов, содержащих станинны и цинкката, которые обеспечивают стабильное осаждение сплавов с содержанием цинка до 70–80%, превосходящих по коррозионной стойкости покрытия из кислотных растворов. В [2] выявили, что высокое перенапряжение цинка в щелочной среде ограничивает его осаждение, однако добавки, такие как цитраты и поверхностно-активные вещества, снижают поляризацию, улучшая качество покрытий. Установлено [3], что выделение водорода при потенциалах ниже -1,5 В относительно стандартного водородного электрода существенно снижает выход сплава по току, способствуя образованию пористых покрытий. Эти данные указывают на необходимость строгого контроля потенциала и состава электролита для минимизации побочных реакций.

Другие исследования сосредоточены на кинетике совместного осаждения. В статье [4] авторы показали, что цинк при совместном осаждении начинает осаждаться при менее отрицательных потенциалах (-1,10 В вместо -1,20 В), что связывается с отрицательной энергией Гиббса сплавообразования. Олово, напротив, достигает предельного тока при -1,40 В, что свидетельствует о диффузионных ограничениях, как подтверждено в [5]. Эти работы демонстрируют, что состав сплава зависит от потенциала: при менее отрицательных значениях преобладает олово, а при более отрицательных возрастает доля цинка. Кроме того, потенциодинамические исследования, описанные в литературе, показывают, что увеличение скорости развертки потенциала смещает поляризационные кривые к более отрицательным значениям из-за усиления диффузионного контроля и нестационарных эффектов, таких как перезарядка двойного электрического слоя [6].

Зависимость плотности тока от температуры, проанализированная в ряде работ, позволила рассчитать значения энергии активации, которые уменьшаются с ростом отрицательного потенциала, указывая на усиление диффузионных ограничений. В исследованиях, опубликованных в [7], отмечается, что добавки, такие как цитрат натрия и лаурилсульфат натрия, влияют на массоперенос, снижая подвижность ионов. Однако влияние комплексообразования в щелочных электролитах на кинетику процесса остаётся недостаточно изученным. Большинство авторов предполагают, что коэффициенты диффузии ионов олова и цинка близки к значениям для свободных ионов в водных растворах ((10^{-5}) – $(10^{-6}, \text{см}^2/\text{с})$) [8], что может не соответствовать реальным условиям из-за образования станинтов и цинкката.

Анализ литературы выявляет пробелы в изучении кинетики электроосаждения Sn-Zn в щелочных электролитах. Недостаточно исследованы эффекты комплексообразования и добавок на диффузию ионов и кинетические параметры процесса. Также требуют уточнения механизмы смешанного диффузионно-кинетического контроля, особенно при использовании вращающегося дискового электрода (ВДЭ), который

позволяет разделить вклады массопереноса и кинетики реакции. Влияние режимов электролиза, включая потенциал, температуру и скорость вращения электрода, на состав и качество покрытий остаётся неполно охарактеризованным. Эти пробелы подчёркивают актуальность дальнейших исследований для разработки технологий, обеспечивающих стабильное получение покрытий с заданными свойствами.

Целью работы является изучение кинетики электроосаждения сплава Sn-Zn из щелочного электролита с использованием методов потенциодинамических поляризационных кривых и вращающегося дискового электрода для определения лимитирующих стадий процесса, расчёта кинетических параметров и разработки рекомендаций по оптимизации условий получения покрытий с контролируемым содержанием цинка и высокой устойчивостью к коррозии.

Экспериментальная часть

Для проведения исследования кинетики электроосаждения сплава олово-цинк (Sn-Zn) из щелочного электролита использовали методы снятия потенциодинамических поляризационных кривых [9] и вращающегося дискового электрода (ВДЭ) [10], температурно-кинетический метод. Эксперименты проводились в трёхэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2, обеспечивающей точный контроль потенциала и измерение токовых характеристик. В качестве рабочего электрода использовался медный диск диаметром 5 мм (площадь поверхности $0,196 \text{ см}^2$), впрессованный во фторопластовую втулку. Металлическая поверхность электрода перед каждым экспериментом подвергалась механической полировке абразивом с размером частиц 1 мкм, обезжириванию в этаноле и промывке дезинфицированной водой для обеспечения воспроизводимости результатов. Электрод сравнения представлял собой насыщенный хлоридсеребряный электрод (Ag/AgCl , $E = +0,222$ В относительно стандартного водородного электрода, с.в.э.), а вспомогательным электродом служила платиновая сетка с площадью поверхности 2 см^2 , размещенная в отдельном отсеке ячейки для предотвращения влияния продуктов анодных реакций.

Электролит [11, 12] содержал Na_2SnO_3 (0,14–0,16 моль/л, средняя концентрация 0,15 моль/л), ZnO (0,05–0,07 моль/л, средняя концентрация 0,06 моль/л), NaOH (90–110 г/л), цитрат натрия (10–15 г/л) и лаурилсульфат натрия (0,8–1,2 г/л). Концентрации Na_2SnO_3 и ZnO соответствовали ионам Sn^{4+} и Zn^{2+} в форме станинтов и цинкката, что обеспечивало их растворимость в щелочной среде с $\text{pH} 11,0$ – $11,5$. Цитрат натрия использовался для стабилизации ионов металлов, а лаурилсульфат натрия — в качестве поверхностно-активного вещества [13]. Электролит готовили с использованием дистilledированной воды (удельное сопротивление 18 МОм·см), а его температура поддерживалась в диапазоне 40–45°C с помощью термостата с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Электрохимические измерения выполнялись с использованием потенциостата-гальваностата (Р-40Х), обеспечивающего высокую точность управления потенциалом (± 80 мкВ) и измерения тока ($\pm 1,0$ нА). По-

ляризационные кривые снимались в потенциодинамическом режиме при скоростях развёртки потенциала 1, 10, 50 и 100 мВ/с в диапазоне потенциалов от -0,9 до -2,4 В относительно Ag/AgCl (эквивалентно -0,678...-2,178 В относительно с.в.э.). Для исследований с ВДЭ применялись скорости вращения электрода 100, 200, 400, 800 и 1600 об/мин, что обеспечивало варьирование условий массопереноса. Перед каждым измерением электрод выдерживали при начальном потенциале (-0,9 В относительно с.в.э.) в течение 60 с для стабилизации поверхности.

Кинетические параметры, такие как плотность тока обмена и коэффициент переноса, определялись методом Тафеля в области малых перенапряжений с использованием уравнения $i = i_0 \exp\left(-\frac{anF}{RT}\eta\right)$ [14]. Энергия активации рассчитывалась по уравнению Аррениуса на основе температурной зависимости плотности тока при фиксированных потенциалах (-1,1, -1,2, -1,3, -1,4 В) [15].

Для оценки влияния массопереноса применялся метод Кутецкого-Левича, основанный на построении зависимости $\frac{1}{i}$ от $\frac{1}{\omega^{1/2}}$. Коэффициенты диффузии ионов олова и цинка рассчитывались с учётом наклона полученной зависимости и параметров электролита, таких как концентрация ионов (0,15 моль/л для Sn^{4+} и 0,06 моль/л для Zn^{2+}), число электронов ($n = 4$ для Sn^{4+} $n = 2$ для Zn^{2+}) и кинематическая вязкость [16]. Все измерения повторялись не менее трёх раз для обеспечения статистической достоверности, а данные обрабатывались для построения графиков и аппроксимации зависимостей.

Результаты и их обсуждение

Парциальные кривые электроосаждения олова (Sn) и цинка (Zn) как при раздельном, так и при совместном осаждении в сплаве Sn-Zn представлены на рисунке 1. Сравнение этих кривых позволяет оценить влияние совместного осаждения на поляризацию металлов и выявить особенности их поведения в процессе формирования сплава.

При раздельном осаждении олово начинает осаждаться при потенциале -0,90 В относительно стандартного водородного электрода (с.в.э.), что обусловлено его более благородным характером, процесс характеризуется малым перенапряжением, т.к. плотность тока для Sn быстро возрастает, достигая 14,00 А/дм² при -1,55 В. Цинк, напротив, начинает осаждаться при более отрицательном потенциале -1,20 В из-за более высокого перенапряжения, характерного для этого металла [2], его плотность тока увеличивается медленнее, достигая 8,00 А/дм² при -1,55 В. Выделение водорода при раздельном осаждении минимально и становится заметным только при потенциалах ниже -1,50 В [3].

При совместном осаждении металлов в сплав Sn-Zn поведение металлов изменяется. Цинк демонстрирует деполяризацию: его осаждение начинается при -1,10 В, что на 0,10 В менее отрицательно, чем при раздельном осаждении. Это, предположительно, связано с отрицательным значением энергии Гиббса для процесса сплавообразования [4]. Плотность тока для Zn в сплаве растет быстрее, достигая 11,20 А/дм² при

-1,55 В, что превышает значение при раздельном осаждении. Олово же в сплав осаждается на предельном токе: его плотность тока достигает максимума 5,80 А/дм² при -1,40 В, после чего снижается до 4,00 А/дм² при -1,55 В, в отличие от раздельного осаждения, где она продолжает расти. Это указывает на ограничение скорости осаждения Sn из-за конкуренции с Zn в диффузионно-контролируемом процессе [5].

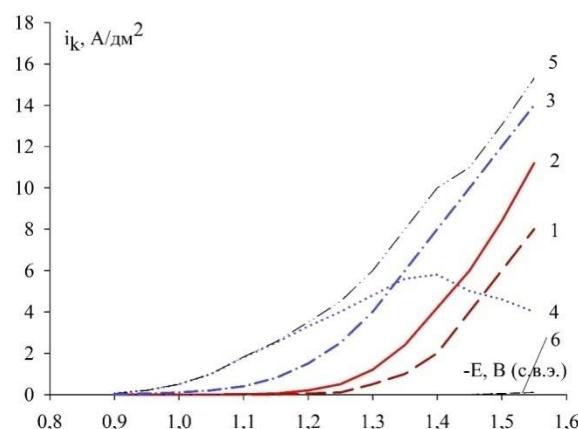


Рис. 1 – Парциальные кривые раздельного (кривые 1 и 3) и совместного (кривые 2 и 4) осаждения в сплав цинка (кривые 1 и 2), олова (кривые 3 и 4) и водорода (кривая 6)

Fig. 1 – Partial curves of separate (curves 1 and 3) and joint (curves 2 and 4) deposition in zinc alloy (curves 1 and 2), tin (curves 3 and 4) and hydrogen (curve 6)

Минимальное выделение водорода в сплаве Sn-Zn сохраняется, что снижает пористость покрытий и улучшает их качество. Состав сплава зависит от потенциала: при менее отрицательных значениях (до -1,05 В) покрытие состоит преимущественно из олова, а с ростом отрицательного потенциала доля цинка увеличивается, достигая 74% при -1,55 В (таблица 1).

Таблица 1 – Химический состав покрытия Zn-Sn при различных потенциалах электрода

Table 1 – Chemical composition of the Zn-Sn coating at different electrode potentials

| Потенциал (В, с.в.э.) | Содержание Sn (%) | Содержание Zn (%) |
|-----------------------|-------------------|-------------------|
| 1 | 2 | 3 |
| -0,90 | 100 | 0 |
| -0,95 | 100 | 0 |
| -1,00 | 100 | 0 |
| -1,05 | 100 | 0 |
| -1,10 | 99 | 1 |
| -1,15 | 98 | 2 |
| -1,20 | 94 | 6 |
| -1,25 | 89 | 11 |
| -1,30 | 80 | 20 |
| -1,35 | 70 | 30 |
| -1,40 | 58 | 42 |
| -1,45 | 45 | 55 |
| -1,50 | 35 | 65 |
| -1,55 | 26 | 74 |

Эти данные подтверждают, что цинк осаждается с деполяризацией, а олово — на предельном токе, что согласуется с литературными источниками [17, 18]. Результаты могут быть использованы для оптимизации процесса электроосаждения сплава Sn-Zn и получения покрытий с заданными характеристиками.

Для определения кинетических параметров процесса электроосаждения сплава Sn-Zn были получены потенциодинамические поляризационные кривые при скоростях развёртки потенциала 1, 10, 50 и 100 мВ/с (рисунок 2).

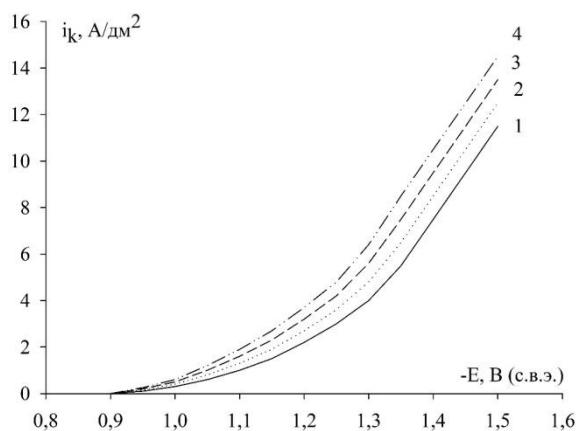


Рис. 2 – Потенциодинамические поляризационные кривые электроосаждения сплава олово-цинк при различных скоростях развёртки потенциала (мВ/с): 1 – 1, 2 – 10, 3 – 50, 4 – 100

Fig. 2 – Potentiodynamic polarization curves of tin-zinc alloy electrodeposition at different potential expansion rates (mV/s): 1 – 1, 2 – 10, 3 – 50, 4 – 100

С увеличением скорости развёртки от 1 до 100 мВ/с наблюдается рост плотности тока при одинаковых значениях потенциала. Это связано с ускорением изменения потенциала, что приводит к более быстрому достижению диффузионных ограничений. При низкой скорости (1 мВ/с) процесс протекает в условиях, близких к стационарным, тогда как при высокой скорости (100 мВ/с) усиливается влияние нестационарных факторов, таких как перезарядка двойного электрического слоя и ограничения массопереноса.

Анализ кривых позволяет выделить две основные области: от -0,90 до -1,40 В, где преобладает осаждение сплава Sn-Zn за счёт восстановления ионов Sn^{2+} и Zn^{2+} , и область ниже -1,50 В, где начинается интенсивное выделение водорода. Резкий рост тока в этой зоне согласуется с данными парциальных кривых, указывающими на увеличение вклада побочной реакции.

Для определения кинетических параметров — плотности тока обмена (i_0) и коэффициента переноса (α) — был применён метод Тафеля. Использовались данные кривой при скорости 1 мВ/с в области малых перенапряжений (-1,00...-1,20 В), где процесс определяется кинетикой реакции. Уравнение Тафеля записывается как:

$$i = i_0 \exp \left(-\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right)$$

где ($\eta = E - E_{eq}$) — перенапряжение, (E_{eq}) — равновесный потенциал, (n) — число электронов, (F) — постоянная Фарадея, (R) — газовая постоянная, (T) — температура.

Из зависимости ($\ln(i)$) от (E) определён наклон ($-\alpha n F / RT$), который составил $-12,5 \text{ В}^{-1}$. При $n = 2$ и $T = 298 \text{ К}$ коэффициент переноса ($\alpha \approx 0,5$). Плотность тока обмена (i_0) найдена как пересечение аппроксимации с осью ($\ln(i)$) при ($\eta = 0$) и составила $(1,0 \times 10^{-3}, \text{ А/дм}^2)$.

Полученные значения согласуются с литературными данными для подобных систем [19]. При увеличении скорости развёртки кривые смещаются к более отрицательным потенциалам из-за усиления диффузионного контроля, что важно учитывать при оптимизации процесса электроосаждения.

Поляризационные кривые, характеризующие процесс электроосаждения сплава Sn-Zn, были сняты при скорости развёртки потенциала 4 мВ/с в интервале температур от 10 до 60 °C. Начальная точка измерений соответствует стационарному потенциалу, который составляет -0,9 В (с.в.э.). В этой точке плотность тока равна нулю (0 А/дм^2), что указывает на отсутствие заметных электрохимических процессов до начала поляризации (рисунок 3).

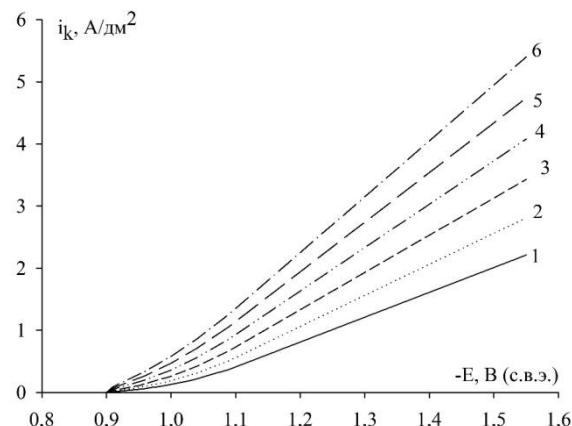


Рис. 3 – Потенциодинамические (4 мВ/с) поляризационные кривые электроосаждения сплава олово-цинк при различных температурах: 1 - 10°C, 2 - 20°C, 3 - 30°C, 4 - 40°C, 5 - 50°C, 6 - 60°C

Fig. 3 – Potentiodynamic (4 mV/s) polarization curves of alloy electrodeposition of tin-zinc at different temperatures: 1 - 10°C, 2 - 20°C, 3 - 30°C, 4 - 40°C, 5 - 50°C, 6 - 60°C

При увеличении отрицательного потенциала на поляризационных кривых можно выделить две характерные области:

1. **Диапазон от -0,9 В до -1,2 В (с.в.э.).** В этой области наблюдается медленный рост плотности тока. Основным процессом здесь является осаждение олова, которое характеризуется относительно низкой скоростью из-за ограничений по массопереносу ионов Sn^{2+} к поверхности электрода. Например, при переходе от -0,9 В к -1,2 В плотность тока постепенно увеличивается, но остаётся сравнительно небольшой.

2. **Диапазон ниже -1,2 В (с.в.э.).** При достижении потенциала -1,2 В и ниже начинается быстрый

рост плотности тока. Этот участок связан с началом осаждения цинка, которое требует более отрицательного потенциала, чем осаждение олова. Кроме того, при потенциалах ниже -1,5 В (с.в.э.) дополнительно усиливается побочная реакция выделения водорода, что ещё больше увеличивает общую плотность тока. Например, при потенциале -1,4 В (с.в.э.) плотность тока возрастает от 1,61 А/дм² при 10 °C до 4,05 А/дм² при 60 °C. Этот рост объясняется ускорением как основных реакций осаждения металлов, так и диффузии ионов к электроду с повышением температуры.

Для анализа кинетики процесса была рассчитана эффективная энергия активации (E_a) на основе зависимости плотности тока от температуры. Расчёт проводился с использованием уравнения Аррениуса:

$$i = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right),$$

где i – плотность тока (А/дм²), A – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации (кДж/моль), R – универсальная газовая постоянная (8,314 кДж/(моль·К)), T – абсолютная температура (К).

Зависимость $\ln(i)$ от $1/T$ была построена для четырёх фиксированных значений потенциала: -1,1 В, -1,2 В, -1,3 В и -1,4 В (с.в.э.). Эти значения соответствуют диапазону рабочих плотностей тока (рисунок 4).

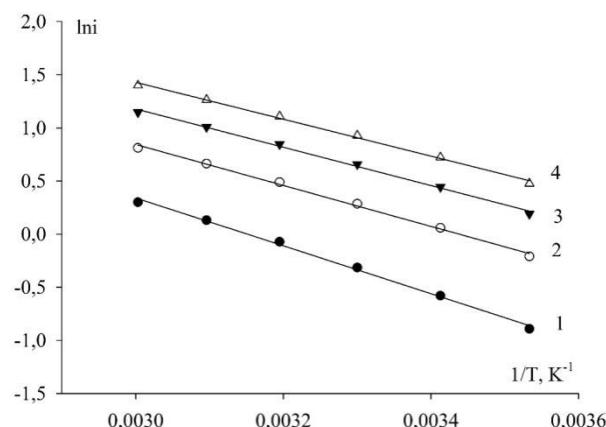


Рис. 4 – Зависимости $\ln(i) = f(1/T)$ процесса электроосаждения сплава олово-цинк при различных потенциалах электрода: 1 – 1,1 В, 2 – 1,2 В, 3 – 1,3 В, 4 – 1,4 В

Fig. 4 – Dependences $\ln(i) = f(1/T)$ of the tin-zinc alloy electrodeposition process at different electrode potentials: 1 – 1,1 V, 2 – 1,2 V, 3 – 1,3 V, 4 – 1,4 V

Результаты расчётов энергии активации приведены в таблице 2.

Энергия активации (E_a) уменьшается при смещении потенциала в область более отрицательных значений: от 18,73 кДж/моль при -1,1 В до 14,42 кДж/моль при -1,4 В. Значения E_a находятся в диапазоне 14,42–18,73 кДж/моль, это указывает на то, что процесс электроосаждения сплава Sn-Zn лимитируется стадией транспорта электроактивных частиц в приэлектродное пространство. Причём, при смещении

электродного потенциала в область более отрицательных значений роль диффузионных ограничений процесса возрастает.

Таблица 2 – Значения энергии активации для процесса электроосаждения сплава олово-цинк при различных потенциалах электрода в области рабочих плотностей тока

Table 2 – Activation energy values for the process of electrodeposition of tin-zinc alloy at different electrode potentials in the range of operating current densities

| Потенциал (В, с.в.э.) | Энергия активации, E_a (кДж/моль) |
|-----------------------|-------------------------------------|
| -1,1 | 18,73 |
| -1,2 | 16,01 |
| -1,3 | 14,97 |
| -1,4 | 14,42 |

Для дальнейшего исследования кинетики электроосаждения сплава Sn-Zn из щелочного электролита были проведены эксперименты с использованием метода вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Этот подход позволил детально изучить влияние массопереноса на процесс осаждения, определить лимитирующие стадии и оценить зависимость состава сплава от условий эксперимента. Полученные данные дополняют результаты, представленные на парциальных кривых (см. рисунок 1) и потенциодинамических кривых при различных скоростях развертки (см. рисунок 2), подчёркивая роль диффузионных и кинетических процессов в формировании сплава.

Поляризационные кривые, полученные при различных скоростях вращения ВДЭ, представлены на рисунке 5. С увеличением скорости вращения наблюдается заметный рост предельной плотности тока, что указывает на влияние массопереноса на процесс электроосаждения сплава Sn-Zn. В диапазоне потенциалов от -1,6 до -1,8 В (с.в.э.) кривые демонстрируют плато, характерное для диффузионно-контролируемого механизма. При более отрицательных потенциалах (ниже -1,8 В) происходит резкое увеличение плотности тока, связанное с интенсивным выделением водорода, что согласуется с данными парциальных кривых (см. рисунок 1) и подтверждает снижение выхода сплава по току в этой области.

Для количественной оценки влияния массопереноса была построена зависимость $\frac{1}{i}$ от $\frac{1}{\omega^{1/2}}$ по методу Кутецкого-Левича, представленная на рисунке 6. Линейный характер этой зависимости с высоким коэффициентом корреляции ($R^2 \approx 0,999$) свидетельствует о смешанном диффузионно-кинетическом контроле процесса электроосаждения сплава Sn-Zn. Коэффициенты диффузии, рассчитанные с использованием этого метода, составили $D_{\text{Sn}} \approx 1,77 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ для олова и $D_{\text{Zn}} \approx 1,97 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ для цинка. Эти значения значительно ниже общепринятых для свободных ионов металлов в водных растворах (обычно $10^{-5} - 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$), что требует объяснения с учётом состава электролита и условий эксперимента.

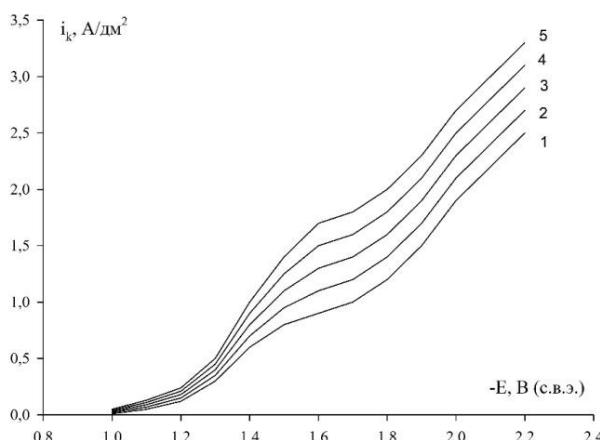


Рис. 5 – Потенциодинамические (4 мВ/с) поляризационные кривые электроосаждения сплава олово-цинк при различных скоростях вращения дискового электрода: 1 - 100, 2 - 200, 3 - 400, 4 - 800, 5 - 1600 об/мин

Fig. 5 – Potentiodynamic (4 mV/s) polarization curves of tin-zinc alloy electrodeposition at different rotational speeds of the disk electrode: 1 - 100, 2 - 200, 3 - 400, 4 - 800, 5 - 1600 rpm

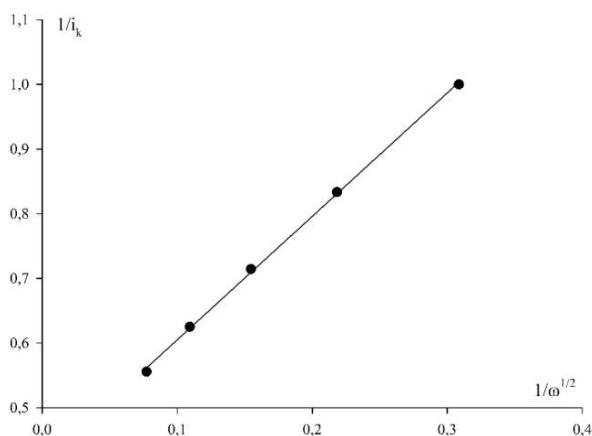


Рис. 6 – Зависимость $\frac{1}{i}$ от $\frac{1}{\omega^{1/2}}$ для процесса электроосаждения сплава олово-цинк

Fig. 6 – The dependence of $\frac{1}{i}$ on $\frac{1}{\omega^{1/2}}$ for the electrodeposition process of tin-zinc alloy

Отклонения полученных значений коэффициентов диффузии от общепринятых можно объяснить несколькими факторами. В щелочном электролите ионы Sn^{4+} и Zn^{2+} существуют преимущественно в виде комплексов, таких как стannаты и цинкаты, что снижает их эффективную подвижность и, соответственно, коэффициент диффузии. Наличие добавок, таких как цитрат натрия и лаурилсульфат натрия, также влияет на процесс массопереноса, создавая дополнительные стерические или адсорбционные барьеры для диффузии ионов к поверхности электрода. Кроме того, метод Кутецкого-Левича учитывает кинетические ограничения, что приводит к корректировке расчётных значений D по сравнению с результатами, полученными при предположении чисто

диффузионного контроля (например, по уравнению Левича нами ранее были получены следующие результаты: $D_{\text{Sn}} \approx 5,0 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ и $D_{\text{Zn}} \approx 7,0 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$). Таким образом, низкие значения D отражают реальные условия эксперимента, где диффузия осложнена комплексообразованием и влиянием добавок.

Анализ состава сплава, осаждённого при различных потенциалах и скоростях вращения, показал, что увеличение скорости вращения приводит к росту доли цинка в покрытии. Например, при потенциале -1,45 В (с.в.э.) содержание Zn увеличивается с 55% при $\omega = 100$ об/мин до 65% при $\omega = 1600$ об/мин. Это объясняется улучшением массопереноса ионов Zn^{2+} к поверхности электрода, что усиливает их осаждение относительно Sn^{4+} , для которых диффузионные ограничения более выражены. Данные ВДЭ подтверждают выводы о деполяризации осаждения цинка при совместном осаждении, отмеченной ранее на парциальных кривых (см. рисунок 1), и указывают на конкуренцию между Sn и Zn в процессе, находящемся под смешанным контролем.

Таким образом, исследование методом ВДЭ показало, что кинетика электроосаждения сплава Sn-Zn из щелочного электролита определяется как диффузионным транспортом ионов металлов, так и кинетикой электрохимической реакции. Линейная зависимость $\frac{1}{i}$ от $\frac{1}{\omega^{1/2}}$ (см. рисунок 6) и рассчитанные коэффициенты диффузии подчеркивают значимость массопереноса, осложнённого комплексообразованием в щелочной среде и влиянием добавок. При потенциалах ниже -1,8 В побочная реакция выделения водорода становится значительной, что снижает эффективность осаждения сплава, как и отмечалось в потенциодинамических измерениях (см. рисунок 2). Эти результаты дополняют данные, полученные при различных температурах и скоростях развертки потенциала, и подчеркивают важность оптимизации условий массопереноса и состава электролита для получения сплава Sn-Zn с заданным составом и высоким качеством покрытия.

Заключение

Исследование кинетики электроосаждения сплава олово-цинк (Sn-Zn) из щелочного электролита, проведённое с использованием методов потенциодинамики и вращающегося дискового электрода (ВДЭ), позволило получить новые данные о механизмах и лимитирующих стадиях процесса. Установлено, что совместное осаждение олова и цинка характеризуется смешанным диффузионно-кинетическим контролем, что подтверждается линейной зависимостью обратной плотности тока от обратного корня угловой скорости вращения электрода. Рассчитанные коэффициенты диффузии ионов олова ($D_{\text{Sn}} \approx 1,77 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$) и цинка ($D_{\text{Zn}} \approx 1,97 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$) оказались существенно ниже общепринятых значений для свободных ионов в водных растворах, что объясняется образованием комплексов (станинатов и цинкатов) в щелочной среде и влиянием добавок, таких как цитрат натрия и лаурилсульфат натрия, создающих дополнительные барьеры для массопереноса.

Анализ поляризационных кривых показал, что цинк демонстрирует деполяризацию при совместном осаждении, начиная осаждаться при менее отрицательных потенциалах (-1,10 В вместо -1,20 В), тогда как олово достигает предельного тока при -1,40 В, что свидетельствует о диффузионных ограничениях. Состав сплава зависит от потенциала и скорости вращения электрода: при увеличении скорости вращения с 100 до 1600 об/мин доля цинка в покрытии возрастает с 55% до 65% при -1,45 В, что связано с улучшением массопереноса ионов Zn^{2+} . Побочная реакция выделения водорода становится значительной при потенциалах ниже -1,8 В, снижая эффективность осаждения сплава и требуя строгого контроля условий электролиза.

Температурные исследования выявили уменьшение энергии активации с 18,73 кДж/моль при -1,1 В до 14,42 кДж/моль при -1,4 В, что указывает на усиление диффузионного контроля при более отрицательных потенциалах. Потенциодинамические измерения при различных скоростях развёртки (1...100 мВ/с) подтвердили влияние нестационарных факторов, таких как перезарядка двойного электрического слоя, на смещение кривых к более отрицательным потенциалам. Эти результаты подчёркивают необходимость оптимизации режимов электролиза, включая потенциал, температуру и состав электролита, для получения покрытий с заданным содержанием цинка и высокой коррозионной стойкостью.

Полученные данные вносят вклад в понимание кинетики электроосаждения сплавов Sn-Zn в щелочных электролитах и имеют практическое значение для разработки экологически безопасных технологий нанесения защитных покрытий. Установленные закономерности могут быть использованы для настройки параметров процесса, обеспечивающих стабильное получение покрытий с контролируемым составом и улучшенными эксплуатационными характеристиками. Дальнейшие исследования могут быть направлены на изучение влияния новых добавок и модификации состава электролита для повышения коэффициентов диффузии и минимизации побочных реакций, что позволит ещё больше повысить эффективность процесса и качество получаемых покрытий.

Литература

1. K.K. Maniam, S. Paul, *Corros. Mater. Degrad.*, **2**, 2, 163-189 (2021).
2. K. S. Jyotheender, M. K. P. Kumar, C. Srivastava, *Surface and Coatings Technology*, **423**, Article 127594 (2021). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127594.
3. S. J. Kim, J. S. Park, S. P. Jung, *npj Mat. Degrad.*, **6**, 1, Article 31 (2022).
4. S. Dubent, M. L. A. D. Mertens, M. Saurat, *Mater. Chem. Phys.*, **120**, 2-3, 371-380 (2010). DOI:10.1016/j.matchemphys.2009.11.017.
5. A.P. Singh, C. Srivastava, *J. Mater. Sci.*, **60**, 3, 1328-1347 (2025). DOI:10.1007/s10853-024-10397-x
6. S. Benidir, A. Madani, O. Baka, A. Kherfi, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Inorg. Nano-Met. Chem.*, **52**, 7, 899-909 (2022).
7. H. Kazimierczak, Z. Świątek, P. Ozga, *Electrochim. Acta*, **338**, Article 135889 (2020).
8. D. Zhang, J. Cao, C. Yang, K. Lolupiman, W. Limphirat, X. Wu, Y. Huang, *Adv. Energy Mater.*, **15**, 15, Article 240402 (2025).
9. Ž. Gerhátová, P. Babincová, M. Drienovský, M. Pašák, I. Černičková, L. Ďuriška, M. Palcut, *Materials*, **15**, 20, Article 7210 (2022). DOI: 10.3390/ma15207210
10. G. T. Rogers, K. J. Taylor, *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.*, **167**, 1-2, 251-264 (1984).
11. А. З. Янгуразова, С. Ю. Киреев, *Успехи в химии и химической технологии*, **35**, 5(240), 34-35 (2021).
12. S. Yu. Kireev, A. Z. Yangurazova, S. N. Kireeva, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **862**, 6, Article 62024 (2020). DOI 10.1088/1757-899X/862/6/062024.
13. S. Y. Kireev, S. N. Kireeva, A. Frolov, A. Yangurazova, K. Anopin, *Materials Science Forum*, **1049**, 124-129 (2022). DOI 10.4028/www.scientific.net/MSF.1049.124.
14. S. Petrovic, *Electrochemistry Crash Course for Engineer.*, 59-64 (2021).
15. T. A. Zegeye, W. T. Chen, C. C. Hsu, J. A. A. Valinton, C. H. Chen, *ACS Energy Letters*, **7**, 7, 2236-2243 (2022).
16. C. Cachet, B. Saidani, R. Wiart, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3, Article 678 (1991).
17. Ю. П. Перельгин, С. Ю. Киреев, А. Ю. Киреев, *Гальваниотехника и обработка поверхности*, **16**, 2, 12-13 (2008).
18. С. Ю. Киреев, А. З. Янгуразова, С. Н. Киреева, *Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки*, **4** (20), 86-95 (2017). DOI 10.21685/2307-9150-2017-4-7.
19. L. Fuller, J. Martin, Y. Ma, S. King, S. Sen, *ChemistrySelect*, **6**, 22, 5426-5434 (2021). DOI 10.1002/slct.202101193.

References

1. K.K. Maniam, S. Paul, *Corros. Mater. Degrad.*, **2**, 2, 163-189 (2021).
2. K. S. Jyotheender, M. K. P. Kumar, C. Srivastava, *Surface and Coatings Technology*, **423**, Article 127594 (2021). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127594.
3. S. J. Kim, J. S. Park, S. P. Jung, *npj Mat. Degrad.*, **6**, 1, Article 31 (2022).
4. S. Dubent, M. L. A. D. Mertens, M. Saurat, *Mater. Chem. Phys.*, **120**, 2-3, 371-380 (2010). DOI:10.1016/j.matchemphys.2009.11.017.
5. A.P. Singh, C. Srivastava, *J. Mater. Sci.*, **60**, 3, 1328-1347 (2025). DOI:10.1007/s10853-024-10397-x
6. S. Benidir, A. Madani, O. Baka, A. Kherfi, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Inorg. Nano-Met. Chem.*, **52**, 7, 899-909 (2022).
7. H. Kazimierczak, Z. Świątek, P. Ozga, *Electrochim. Acta*, **338**, Article 135889 (2020).
8. D. Zhang, J. Cao, C. Yang, K. Lolupiman, W. Limphirat, X. Wu, Y. Huang, *Adv. Energy Mater.*, **15**, 15, Article 240402 (2025).
9. Ž. Gerhátová, P. Babincová, M. Drienovský, M. Pašák, I. Černičková, L. Ďuriška, M. Palcut, *Materials*, **15**, 20, Article 7210 (2022). DOI: 10.3390/ma15207210
10. G. T. Rogers, K. J. Taylor, *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.*, **167**, 1-2, 251-264 (1984).
11. A. Z. Yangurazova, S. Yu. Kireev, *Advances in chemistry and chemical technology*, **35**, 5(240), 34-35 (2021).
12. S. Yu. Kireev, A. Z. Yangurazova, S. N. Kireeva, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **862**, 6, Article 62024 (2020). DOI 10.1088/1757-899X/862/6/062024.
13. S. Y. Kireev, S. N. Kireeva, A. Frolov, A. Yangurazova, K. Anopin, *Materials Science Forum*, **1049**, 124-129 (2022). DOI 10.4028/www.scientific.net/MSF.1049.124.
14. S. Petrovic, *Electrochemistry Crash Course for Engineer.*, 59-64 (2021).

15. T. A. Zegeye, W. T. Chen, C. C. Hsu, J. A. A. Valinton, C. H. Chen, *ACS Energy Letters*, **7**, 7, 2236-2243 (2022).
16. C. Cachet, B. Saidani, R. Wiart, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3, Article 678 (1991).
17. Yu. P. Perelygin, S. Yu. Kireev, A. Yu. Kireev, *Electroplating and surface treatment*, **16**, 2, 12-13 (2008).
18. S. Yu. Kireev, A. Z. Yangurazova, S. N. Kireeva, *Proceedings of Higher Educational Institutions. The Volga region*.
19. L. Fuller, J. Martin, Y. Ma, S. King, S. Sen, *ChemistrySelect*, **6**, 22, 5426-5434 (2021). DOI 10.1002/slct.202101193.

© **С. Ю. Киреев** – доктор технических наук, профессор, декан факультета Промышленных технологий, электроэнергетики и транспорта, заведующий кафедрой «Химия», Пензенский государственный университет (ПГУ), Пенза, Россия, sergey58_79@mail.ru; Dean_fptet@pnzgu.ru; **А. З. Янгуразова** – старший преподаватель кафедры «Химия и методика обучения химии» ПГУ, alfiya570@mail.ru; **С. Н. Киреева** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Химия» ПГУ, svetlana58_75@mail.ru.

© **S. Yu. Kireev** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Dean of the Faculty of Industrial Technologies, Electric Power Engineering and Transport, Head of the Department of Chemistry, Penza State University (PSU), Penza, Russia, sergey58_79@mail.ru, Dean_fptet@pnzgu.ru; **A. Z. Yangurazova** – Senior Lecturer of the Department of Chemistry and Methods of Teaching Chemistry, PSU, alfiya570@mail.ru; **S. N. Kireeva** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Chemistry, PSU, svetlana58_75@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 17.07.25.

Дата принятия рукописи в печать – 21.07.25.

А. Э. Мухамадеев, А. Ф. Дресвянников, А. И. Хайруллина

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРИТОВ БАРИЯ И МАГНИЯ

С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ПРЕКУРСОРОВ

Ключевые слова: электролиз, коаксиальный электролизер, анодное растворение, сталь 3, изменение pH, осадок, прокаливание, рентгенофазовый анализ, феррит магния, гексаферрит бария.

Частицы прекурсоров гексаферрита бария, как и феррита магния, получали анодным растворением стального электрода в водном растворе, содержащем нитраты бария и магния в концентрации 0,15 моль/л с введением в раствор хлороводородной кислоты, последующим гидролизом продуктов анодного растворения и высокотемпературной обработкой осадка. Электролиз с растворимым анодом (Ст.3) проводился в коаксиальной цилиндрической ячейке с катодом в виде стержня из стали X18H10T, площадь которого более, чем в 100 раз меньше площади анода, при анодной плотности тока 3 А/дм² в течение двух часов и свободном доступе кислорода. Установлено, что что анодный выход по току превышает 100%, что связано с отрицательным дифференц-эффектом, обусловленным протеканием наряду с электрохимическим, химического растворения металла. По окончании процесса осадок выдерживали в маточном растворе в течение суток, отфильтровывали, при этом осадок неоднократно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, и высушивали при температуре 100°C. Методом рентгенофазового анализа установлено, что при нагревании осадка до 100°C образуются отдельные фазы в виде шпинели: феррита магния, и оксидов железа (II, III) - магнетит и бария (II). Возможно, это связано с недостаточной температурой нагрева и продолжительностью термообработки для образования гексаферрита бария. При высокотемпературной обработке (1100°C) имеет место образование гексаферрита бария, однако его количественное содержание в конечном продукте меньше, чем феррита магния.

А. Е. Muhamadeev, А. F. Dresvannikov, А. I. Khairullina

PRODUCTION OF BARIUM AND MAGNESIUM FERRITES USING ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF PRECURSORS

Keywords: electrolysis, coaxial electrolyzer, anodic dissolution, steel 3, pH change, sediment, calcination, X-ray phase analysis, magnesium ferrite, barium hexaferrite.

Particles of precursors of barium hexaferrite, as well as magnesium ferrite, were obtained by anodic dissolution of a steel electrode in an aqueous solution containing barium and magnesium nitrates at a concentration of 0.15 mol/l with the introduction of hydrochloric acid into the solution, followed by hydrolysis of the products of anodic dissolution and high-temperature treatment of the precipitate. Electrolysis with a soluble anode (St.3) was carried out in a coaxial cylindrical cell with a cathode in the form of a rod made of steel X18H10T, the area of which is more than 100 times smaller than the area of the anode, at an anode current density of 3 A/dm² for two hours and free oxygen access. It has been established that the anode current output exceeds 100%, which is due to the negative differential effect caused by the occurrence of chemical dissolution of the metal along with electrochemical. At the end of the process, the precipitate was kept in a mother liquor for a day, filtered, while the precipitate was repeatedly washed with distilled water to a neutral reaction, and dried at a temperature of 100°C for two days. X-ray phase analysis revealed that when the precipitate is heated to 100°C, separate phases are formed in the form of spinel: magnesium ferrite, and iron (II, III) oxides - magnetite and barium (II). Perhaps this is due to the insufficient heating temperature and the duration of heat treatment for the formation of barium hexaferrite. During high-temperature processing (1100°C), barium hexaferrite is formed, but its quantitative content in the product is less than that of magnesium ferrite.

Введение

Магнитные микро- и наночастицы вызывают большой интерес исследователей благодаря их уникальным электрическим и магнитным свойствам. Одними из таких материалов являются ферриты, в частности, орто- и гексаферриты разных металлов. Большая коэрцитивная сила, высокая намагниченность насыщения и температура Кюри, низкая электрическая проводимость, высокая коррозионная стойкость и химическая стабильность – все это делает его одним из важных оксидных материалов с прикладным значением. Гексаферрит бария широко используется в качестве постоянных магнитов, носителей записи высокой плотности, высокочастотных, магнитооптических приборов и др. [1-4]. Методы их получения разнообразны: механические, химические. Наиболее часто

используются химические методы: керамический [5], золь-гель [6], соосаждения [7], самовозгорания [8], цитратный [9], гидротермальный [10] и др. В связи с неоднородностью состава конечного продукта, сложностью регулирования размера и формы частиц и высокой температурой синтеза химические методы не всегда обеспечивают получения продукта с заданными свойствами.

Одним из наиболее перспективных способов получения прекурсоров ферритов является электрохимический метод [11-13]. Преимуществами данного метода являются простота аппаратурного оформления, экологическая безопасность, управление процессом синтеза путем регулирования параметров электролиза, возможность получения химически чистых продуктов с заданными характеристиками. С целью улучшения физических

и магнитных свойств ферритов некоторое количество ионов железа Fe^{3+} замещают различными элементами (Ce, Co, Zn, Mg, Ni, Ti и др.), например, в исследовании [14, 15], сообщается, что при легировании церия ферритов бария значительно улучшаются свойства поглощения СВЧ-излучения, а в [16,17] выявлено изменение терагерцового отклика при введении небольшого количества свинца в гексаферрит бария. Это может использоваться в устройствах, где важен терагерцовый сигнал (системы связи, измерительная техника, медицинское оборудование и т.д.). Однако, в большинстве случаев, значительную роль играют способы получения ферритов, которые далеко не всегда обеспечивают фазовую и химическую однородность получаемых продуктов. В этой связи целью данного исследования является выявление возможности синтеза магний-замещенного гексаферрита бария $BaFe_{12}O_{19}$ с использованием электрохимического синтеза прекурсора.

Экспериментальная часть

Частицы прекурсоров гексаферрита бария, как и феррита магния, получали анодным растворением стального электрода в водном растворе, содержащем нитраты бария и магния в концентрации 0,15 моль/л с введением в этот раствор хлороводородной кислоты ($C_{HCl}=0,046$ моль/л), последующим гидролизом продуктов анодного растворения и высокотемпературной обработкой осадка. Для активации поверхности стального электрода в электролите вводили небольшое количество хлоридов в виде концентрированной соляной кислоты. Электролиз с растворимым анодом (сталь 3) проводили в коаксиальной цилиндрической ячейке с катодом в виде стержня из стали X18H10T, площадь которого более, чем в 100 раз меньше площади анода, при анодной плотности тока 3 А/дм² в течение двух часов и свободном доступе кислорода. В ходе эксперимента определяли такие параметры, как: убыль массы анода, анодный выход по току BT_a , скорость окисления анода V_a , pH электролита (до и после электролиза) с помощью высокоомного милливольтметра pH150m со стеклянным индикаторным и хлоридсеребряным электродом сравнения (причем измерения проводили в отсутствие поляризации электродов электролизера), масса осадка Δm .

Таблица 2 – Результаты рентгенофазового анализа исследуемых образцов

Table 2 – Results of X-ray phase analysis of the samples studied

| № | Температура прокаливания, °C | Фазовый состав | Содержание, % | ОКР, нм | Пространственная группа | Тип кристаллической решетки (сингония) |
|---|------------------------------|------------------------------------|---------------|---------|-------------------------|--|
| 1 | 100 | MgFe ₂ O ₄ | 50 | 41 | Fd-3m(227) | Кубическая |
| | | Fe ₃ O ₄ | 50 | 41 | Fd-3m(227) | Кубическая |
| | | BaO | ~1 | - | P4/nmm(129) | Тетрагональная |
| 2 | 1100 | MgFe ₂ O ₄ | 38 | 40 | R-3c(167) | Гексагональная |
| | | Fe ₂ O ₃ | 50 | 41 | Fd-3m(227) | Кубическая |
| | | BaFe ₁₂ O ₁₉ | 12 | 54 | P63/mmc (194) | Гексагональная |

По окончании процесса осадок выдерживали в маточном растворе в течение суток, отфильтровывали, при этом осадок неоднократно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, и высушивали при температуре 100°C в течение двух часов. Определение фазового состава синтезированных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре D2 Phaser, Bruker с использованием CoK α – излучения. Идентификацию кристаллических фаз осуществляли путем сопоставления полученных экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными, приведенными в международной картотеке PDF-2.

Результаты и обсуждение

Из данных таблицы 1 видно, что анодный выход по току превышает 100%, что связано с отрицательным дифференц - эффектом, обусловленным протеканием наряду с электрохимическим, химического растворения металла. Кислотность раствора изменяется в сторону повышения pH раствора за счет подщелачивания катодного пространства и перемещения продуктов катодной реакции в результате движения масс раствора выделяющимися пузырьками водорода по направлению от центра к периферии реактора.

Таблица 1 – Экспериментальные данные

Table 1 – Experimental data

| ВТ _a , % | V _a , мг/см ² ·ч | рН электролита | | mосадка, г |
|---------------------|---|-------------------|-------|------------|
| | | до | после | |
| 108,89 | 34,04 | 1,27 | 12,19 | 7,1 |

Постоянное насыщение объема раствора электрогенерируемыми гидроксил-ионами способствует более полному осаждению гидроксидов металлов. Согласно данным расчетов, скорость анодного окисления металла равна $V_a=34,04$ мг/см²·ч. Столь невысокая скорость растворения металла обусловлена пассивацией металла за счет постоянного уменьшения концентрации Cl⁻ ионов с течением процесса и смещения потенциала анода в пассивную область.

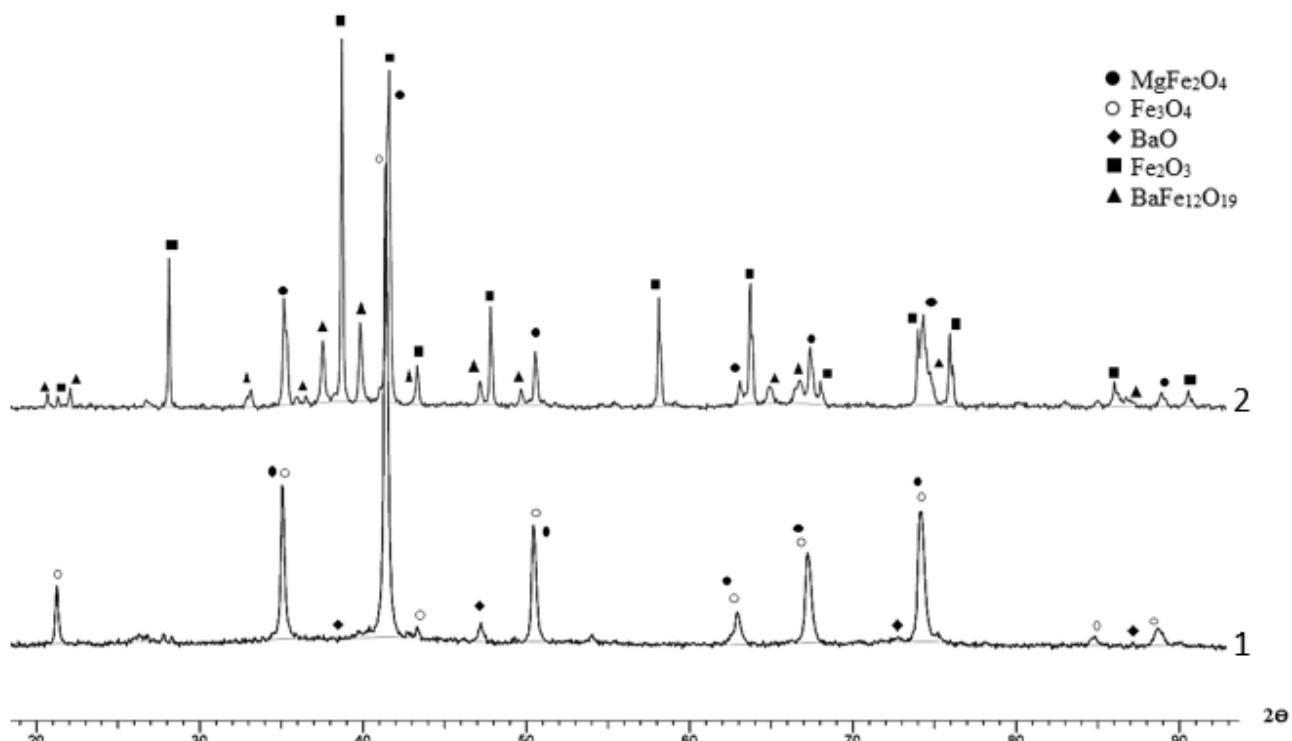


Рис. 1 – Рентгеновские дифрактограммы образцов 1 и 2 (см. табл. 2)

Fig. 1 – X-ray diffractograms of samples 1 and 2 (see Table 2)

Как следует из данных таблицы 2 и рисунка 1 при нагревании осадка до 100°C (образец 1) образуются отдельные фазы в виде шпинели: феррита магния, и оксидов железа (II, III) - магнетит и бария (II). Возможно, это связано с недостаточной температурой нагрева и продолжительностью термообработки для образования гексаферрита бария. Можно также констатировать тот факт, что соединения бария в большей степени находятся в высушенном продукте электролиза в аморфном состоянии. Последнее проявляется при нагревании образца до высоких температур, где происходят фазовые превращения с переходом соединений бария в кристаллическое состояние. При высокотемпературной обработке (1100°C; образец 2) имеет место образование гексаферрита бария, однако его содержание в продукте меньше, чем феррита магния.

Таким образом, по результатам, полученным в рамках данного исследования, можно заключить:

1. С помощью электрохимического растворения металла в коаксиальной бездиафрагменной ячейке с растворимым анодом и с последующей термообработкой при 100°C сформировавшегося осадка можно получить феррит магния с практически количественно равноценным содержанием магнетита и соединений бария, преимущественно в аморфном состоянии.

2. При нагревании осадка, полученного при электролизе, до высокой температуры (1100°C) имеет место формирование фазы BaFe₁₂O₁₉, при этом также происходит превращение магнетита в маггемит с сохранением фазы феррита магния MgFe₂O₄.

3. Полученные результаты демонстрируют возможность управления процессом синтеза ферритов путем варьирования условий электролиза и параметров термообработки полученного при электролизе продукта.

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

References

1. R.C. Pullar, *Prog. Mater Sci.*, **57**, 1, 1191–1334 (2012). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.04.001
2. S.M. Abbas, R. Chatterjee, A.K. Dixit, A.V.R. Kumar, T.C. Goel, *J. Appl. Phys.*, **101**, Article 074105 (2007) DOI: 10.1063/1.2716379
3. S. Verma, O.P. Pandey, A. Paesano Jr., P. Sharma, *J. Alloys Compd.*, **678**, 284-289 (2016) DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.03.283
4. M. Khan, H. Pawar, M. Kumari, C. Patra, G. Patel, U.K. Dwivedi, D. Rathore, *J. Alloys Compd.*, **840**, 5, Article 155596 (2020) DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155596
5. F. Sun, J. He, P. Wu, Q. Zeng, C. Liu, W. Jiang, *Chem. Eng. J.*, **397**, Article 125397 (2020) DOI: 10.1016/j.cej.2020.125397

6. N.T. Hien, N.X. Truong, V.T.K. Oanh, P.V. Hai, N.X. Ca, H.T. Van, N.V. Vuong, *J. Magn. Magn. Mater.*, **511**, Article 166984 (2020)
DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.166984
7. N. Labchir, A. Hannour, A.A. Hssi, D. Vincent, J.P. Chatelon, D. Dufeu, A. Ihlal, M. Sajieddine, *J. Magn. Magn. Mater.*, **510**, Article 166952 (2020)
DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.166952
8. L. Möller, E. Thauer, A. Ottmann, L. Deeg, R. Ghunaim, S. Hampel, R. Klingeler, *J. Alloys Compd.*, **834**, Article 155018 (2020)
DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155018
9. I. Sharma, T. Kumari, N. Thakur, P. Sharma, K. M. Batoo, R. Verma, *Mater. Chem. Phys.*, **302**, Article 127664 (2023)
DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.127664
10. H. Chouaibi, J. Khelifi, A. Benali, E. Dhahri, M.A. Valente, A. Koumina, *J. Alloys Compd.*, **839**, Article 155601 (2020)
DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155601
11. M. Rivero, A. del Campo, A. Mayoral, E. Mazario, J. Sanchez-Marcos, A. Munoz-Bonilla, *RSC Adv.*, **6**, 46, 40067-40076 (2016)
DOI: 10.1039/C6RA04145K
12. R. Galindo, E. Mazario, S. Gutiérrez, M.P. Morales, P. Herrasti, *J. Alloys Compd.*, **536**, 241-244 (2012)
DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.12.061
13. E. Mazario, J. Sanchez-Marcos, N. Menendez, M. Cañete, A. Mayoral, S. Rivera-Fernandez, J. M. de la Fuente, P. Herrasti, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 12, 6828-6834 (2015)
DOI: 10.1021/jp510937r
14. S. Chang, S. Kangning, C. Pengfei, *J. Magn. Magn. Mater.*, **324** (5), 802-805 (2012)
DOI: 10.1016/j.jmmm.2011.09.023
15. Z. Mosleh, P. Kameli, A. Poorbaferani, M. Ranjbar, H. Salamat, *J. Magn. Magn. Mater.*, **397**, 101-107 (2016)
DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.08.078
16. L. Alyabyeva, A. Prokhorov, D. Vinnik, V. Anzin, *NPG Asia Mater.*, **13**, 63 (2021).
DOI: 10.1038/s41427-021-00331-x
17. S.A. Gudkova, D.A. Vinnik, V.E. Zhivulin, A.S. Chernukha, D.A. Zherebtsov, E.A. Trofimov, A.V. Trukhanov, S.V. Trukhanov, M. Kalandija, A.S. Semisalova, N.S. Perov, A.V. Senin, N.S. Zabeivorota, G.G. Mikhailov, *J. Magn. Magn. Mater.*, **470**, 101-104 (2019)
DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.11.114

© А. Ф. Дресвянников – д-р хим. наук, проф., заведующий кафедрой технологии электрохимических производств, КНИТУ, e-mail: DresvyannikovAF@corp.knrtu.ru; А. Э. Мухамадеев – аспирант, ассистент кафедры технологии электрохимических производств, КНИТУ, e-mail: MukhamadeevAE@corp.knrtu.ru; А. И. Хайруллина – канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества, e-mail: KhayrullinaAI@corp.knrtu.ru

© A. F. Dresvyannikov - doctor of sciences in chemistry, full professor, head of electrochemical engineering department, KNRTU, e-mail: DresvyannikovAF@corp.knrtu.ru; A. E. Mukhamadeev – postgraduate, associate of the electrochemical engineering department, KNRTU, e-mail: MukhamadeevAE@corp.knrtu.ru; A. I. Khairullina - Ph.D. of chemical sciences, associate professor of analytical chemistry, certification and quality management department, KNRTU, e-mail: KhayrullinaAI@corp.knrtu.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 17.07.25.

Дата принятия рукописи в печать – 10.08.25.

**И. И. Мустафин, Т. Р. Шакиров, А. И. Хацринов,
А. А. Табаков**

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ГРАФИТ-СЛАНЦЕВЫХ ПОРОД ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Ключевые слова: графит, сланец, обогащение, флотация, кислотное разложение, концентрат, хвосты, технология.

Графит является востребованным материалом в оборонной, сталеплавильной, горнодобывающей промышленностях, а также находит применение в микроэлектронике. Балансовые запасы графита в России составляют более 100 млн. тонн и сосредоточены в большем количестве на Урале и в Сибири. Природный графит находится в ассоциации с силикатами и сульфидами. В статье представлено исследование переработки графит-сланцевой породы Дальневосточного востока. Вещественный состав графит-сланцевой породы представлен кремнием, железом, алюминием, кальцием, серой, углеродом, калием и титаном. Порода слагается сланцем, сульфидами, карбонатными минералами и графитом. Цель данной работы заключалась в исследовании химических и физических способов обогащения графит-сланцевых руд с получением чернового графитового концентратата. Задачами исследования являлись: определение вещественного состава, изучение кислотного и флотационного выделения чернового графитового концентратата, определение зольности исходного и полученного продукта, составление технологической схемы переработки графит-сланцевой руды. При решении поставленных задач использовались следующие методы: рентгенофлуоресцентный спектрометр Clever C-31, элементный анализатор CHNS-O серии ECS 80 по методу Дюма, цифровой микроскоп Levenhuk D95L LCD, флотомашина FMP-L1, сепаратор ЭВС 15/5. Исходная руда представлена агрегатами изометричной, острогульной форм, не просвечивающие в проходящем свете. Присутствует рудный материал в виде пирита. Средний размер агрегатов составляет 95 мкм. Кислотное разложение серной или фосфорной кислот не позволяет получать черновые концентраты. При кислотном разложении наблюдается разложение сульфидных и карбонатных минералов и переход полутонных оксидов в раствор. При флотационном обогащении извлечение графита в пенный продукт составило 75%, что превышает содержание графита в более чем в четыре раза по сравнению с исходной рудой. На второй очистке флотацией чернового графитового концентратата при использовании солярного масла, полизитиленгликоля получен концентрат с массовым содержанием графита 21,76%. Магнитная сепарация исходной руды и продуктов обогащения не позволяет адекватно отделить магнитную фракцию от немагнитной, вследствие сульфидной формы нахождения железа. Определена зольность исходной породы, что составило 90,20% и чернового графитового концентратата – 70,32%. Хвосты обогащения представлены силикатами и сульфидами. Отходы обогащения рекомендуется использовать в качестве сырья для производства силикатных материалов.

**I. I. Mustafin, T. R. Shakirov, A. I. Khatsrinov,
A. A. Tabakov**

RESEARCH INTO THE POSSIBILITY OF PROCESSING GRAPHITE-SHALE ROCKS TO OBTAIN GRAPHITE CONCENTRATE

Keywords: graphite, shale, enrichment, flotation, acid decomposition, concentrate, tailings, technology.

Graphite is a popular material in the defense, steelmaking, mining industries, and is also used in microelectronics. The balance reserves of graphite in Russia are more than 100 million tons and are concentrated in large quantities in the Urals and Siberia. Natural graphite is associated with silicates and sulfides. The article presents a study of the processing of graphite-shale rock of the Far East. The material composition of graphite-shale rock is represented by silicon, iron, aluminum, calcium, sulfur, carbon, potassium and titanium. The rock is composed of shale, sulfides, carbonate minerals and graphite. The purpose of this work was to study the chemical and physical methods of enrichment of graphite-shale ores to obtain rough graphite concentrate. The objectives of the study were: determination of the material composition, study of acid and flotation separation of crude graphite concentrate, determination of the ash content of the original and obtained products, development of a process flow chart for processing graphite-shale ore. The following methods were used to solve the problems: Clever C-31 X-ray fluorescence spectrometer, ECS 80 series CHNS-O elemental analyzer according to the Dumas method, Levenhuk D95L LCD digital microscope, FMP-L1 flotation machine, EVS 15/5 separator. The original ore is represented by aggregates of isometric, acute-angled shapes, opaque in transmitted light. There is ore material in the form of pyrite. The average size of the aggregates is 95 μm . Acid decomposition of sulfuric or phosphoric acids does not allow obtaining crude concentrates. During acid decomposition, decomposition of sulfide and carbonate minerals and the transition of sesquioxides into solution are observed. During flotation enrichment, the extraction of graphite into the froth product was 75%, which exceeds the graphite content by more than four times compared to the original ore. During the second cleaning by flotation of rough graphite concentrate using diesel oil and polyethyleneglycol, a concentrate with a mass content of graphite of 21.76% was obtained. Magnetic separation of the original ore and enrichment products does not allow adequate separation of the magnetic fraction from the non-magnetic, due to the sulfide form of iron. The ash content of the original rock was determined to be 90.20% and of the rough graphite concentrate - 70.32%. Enrichment tailings are represented by silicates and sulfides. Enrichment waste is recommended to be used as raw material for the production of silicate materials.

Введение

Графит — это вторая аллотропная модификация твердого углерода. Структуры графеновых слоев гексагонального графита и ромбоэдрического. Ромбоэдрическая модификация содержится в незначительных количествах в природных графитах и ее количество может возрастать при механической и химической обработках.

В зависимости от происхождения различают три основных вида графита с почти идеальной структурой: природный графит; графит, кристаллизующийся в процессе выплавки чугуна (спелевый, или киш-графит, доменный графит); синтетический графит, образующийся при дегидрогенизации и полимеризации углеродов из конденсированной или газовой фазы.

Природные графиты в зависимости от кристаллического строения подразделяются на явнокристаллические, скрытокристаллические и графитоиды [1, 2].

Графитовые руды, встречаются в различных типах вмещающих пород, таких как биотит-гиперстеновые и гранат-биотитовые гнейсы, а также кристаллические сланцы. Это разнообразие вмещающих пород может влиять на свойства и качество графита.

Содержание графита в рудах варьируется, что может быть связано с различными факторами, включая условия формирования рудных тел и их геологическую историю. Линзовидная и пластообразная форма залежей также указывает на определенные тектонические процессы, которые могли повлиять на их образование.

Наличие сульфидов, таких как пирротин и пирит, в графитсодержащих породах может оказывать влияние на физико-химические свойства руды и ее поведение при обогащении.

Описанные в литературе [3-5] схемы обогащения руд должны быть адаптированы под конкретные условия каждого месторождения. Индивидуальный подход к разработке схем обогащения позволяет учитывать множество факторов, которые могут существенно влиять на эффективность процесса.

Химический и минералогический анализ руды является основой для выбора методов обогащения. Разные минералы требуют различных подходов. Например, если руда содержит значительное количество графита, это может потребовать применения специфических технологий, таких как флотация или гравитационное обогащение.

Размер частиц влияет на эффективность механических процессов обогащения. Мелкие частицы могут требовать более тонкой классификации и флотации, в то время как крупные могут быть обработаны с помощью дробления и гравитационного разделения [6-12].

Физические характеристики, такие как плотность и магнитные свойства, играют ключевую роль в выборе методов обогащения. Например, магнитное разделение может быть эффективным для руд с высоким содержанием магнитных минералов, что позволяет выделить целевые компоненты с минимальными потерями.

Разработка индивидуальных схем обогащения требует комплексного подхода, который включает

предварительные лабораторные исследования и пилотные испытания. Это позволяет не только повысить эффективность обогащения, но и снизить затраты на переработку руды за счет оптимизации всех процессов.

Цель данной работы заключалась в исследовании химических и физических способов обогащения графит-сланцевых руд с получением чернового графитового концентрата.

Экспериментальная часть

Объектом исследования выступила графит-сланцевая порода Дальневосточного востока.

Определение химического состава определено с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра Clever C-31, элементного состава с применением элементного анализатора CHNS-O серии ECS 80 по методу Дюма.

Вещественный состав исходной породы приведен в таблицах 1, 2 и на рисунке 1.

Таблица 1 – Элементный состав исходной графит-сланцевой породы и продукта кислотного разложения и флотации

Table 1 – Elemental composition of the original graphite-shale rock and the product of acid decomposition and flotation

| Наименование пробы | Содержание элемента, % | | |
|----------------------------|------------------------|------|------|
| | C | H | S |
| исходный | 6,58 | 0,49 | 3,27 |
| после разложения H_2SO_4 | 8,00 | 1,05 | 9,12 |
| после разложения H_3PO_4 | 7,80 | 0,39 | 2,59 |
| концентрат | 13,06 | 0,45 | 4,74 |
| хвосты | 0,52 | 0,43 | 1,84 |

Таблица 2 – Вещественный состав исходной графит-сланцевой породы и продукта кислотного разложения и флотации

Table 2 – Material composition of the original graphite-shale rock and the product of acid decomposition and flotation

| Наименование пробы | Содержание оксидов, % | | | | | | |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----------------|------------------|------------------|
| | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | CaO | SO ₂ | K ₂ O | TiO ₂ |
| исходный | 42,96 | 31,13 | 11,92 | 6,56 | 2,89 | 2,39 | 1,7 |
| после разложения H_2SO_4 | 49,24 | 13,62 | 6,45 | 6,34 | 19,56 | 2,89 | 1,59 |
| после разложения H_3PO_4 | 62,3 | 15,69 | 8,16 | 4,78 | 4,06 | 3,07 | 1,56 |
| концентрат | 43,48 | 31,46 | 11,14 | 4,44 | 5,09 | 2,72 | 1,28 |
| хвосты | 48,15 | 27,72 | 11,04 | 6,3 | 2,35 | 2,54 | 1,47 |

Результаты вещественного состава исходной руды позволяют говорить, что состав в зависимости от узких выделенных фракций стабилен. Данная закономерность показывает, что графитовая руда относится к бедным, тонко вкрашенным рудам [5, 13-15].

Исходная руда изучена минералогопетрографическим методом с использованием циф-

рового микроскопа Levenhuk D95L LCD. Наблюдаются агрегаты изометричной, остроугольной формы, не просвечивающие в проходящем свете (рис. 2). Присутствует рудный материал в виде пирита. Средний размер агрегатов составляет 95 мкм.

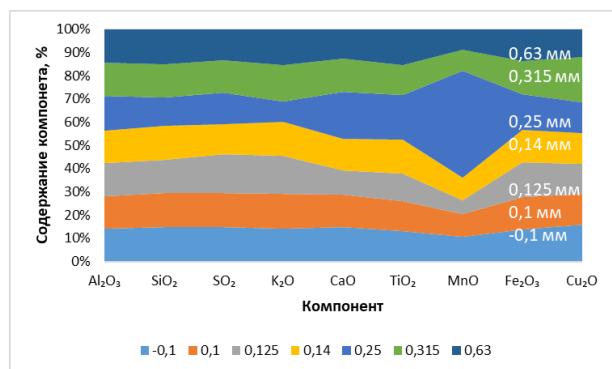


Рис. 1 – Зависимость химического состава от крупности графитовой руды

Fig. 1 – Dependence of chemical composition on graphite ore size

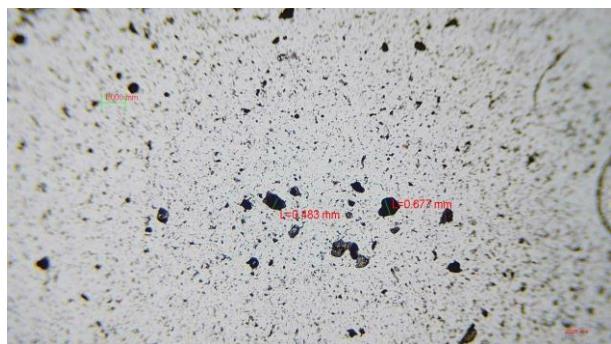


Рис. 2 – Микрофотография графит-сланцевой руды, увеличение 60^x

Fig. 2 - Micrograph of graphite-shale ore, magnification 60^x

На первом этапе исследовано получение чернового графитового концентрата кислотным разложением. В качестве растворителя использовали раздельно 50% серную и 50% фосфорную кислоты. Результаты, приведенные в таблицах 1 и 2 показывают, что действие кислот тождественны. При кислотном разложении наблюдается разложение сульфидных и карбонатных минералов и переход полуторных оксидов в раствор. В ходе разложения образуется раствор, содержащий медь и железо. Данный электролит рекомендуется перерабатывать электрохимическим методом с выделением алюминия и катодной меди. По результатам кислотного разложения графитовой руды, в качестве растворителя рекомендуется использовать 50% раствор серной кислоты. Данная кислота является более доступной и дешевой.

На втором этапе исследований обогатимости проведена флотация во флотомашине ФМП-Л1 (ООО "Вэктис Минералз"). Навеска мелкозернистого продукта помешалась в камеру флотомашины

объемом 0,5 л. В камеру заливалась вода до отметки и включался импеллер для перемешивания пульпы (режим: Т:Ж=1:5; продолжительность кондиционирования 3 мин), далее подавался воздух и произошел съем пенного продукта. В качестве реагентов использовалась сода и полиэтиленгликоль.

Результаты проведенных испытаний позволяют говорить о том, что извлечение графита в пенный продукт составило более 13%, что превышает содержание графита в два раза по сравнению с исходной пробой. Содержание углерода в хвостах -0,52%.

На второй перечистке флотацией чернового графитового концентрата при использовании солярового масла, полиэтиленгликоля получили концентрат с массовым содержанием Fe_2O_3 – 45,54%, SiO_2 – 30,95%, Al_2O_3 – 8,63% и концентрации K_2O , CaO , SO_3 менее 5%. Содержание углерода в концентрате достигло – 21,76%. Определена зольность концентрата по ГОСТ 17818.4-90, что составило – 70,32%. По химическому составу хвосты содержали следующие компоненты: С – 4,02%, SiO_2 – 57,16%, Fe_2O_3 – 20,80%, CaO – 10,21%, K_2O – 4,47%, SO_3 – 1,28%, TiO_2 – 2,09%.

Проведенными технологическими испытаниями определено, что при перечистках содержания углерода в хвостах возрастает. По мнению авторов и литературным данным [1, 5] обусловлено недостаточным измельчением, что не позволяет адекватно отделить графит от пустой породы.

На основании проведенных исследований предлагается технологическая схема, приведенная на рисунке 3.

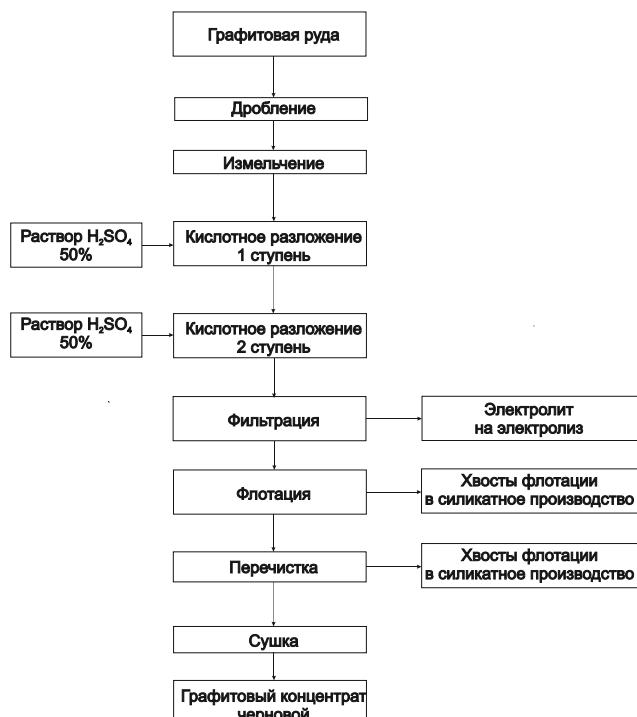


Рис. 3 – Технологическая схема переработки графит-сланцевой руды в черновой графитовый концентрат

Fig. 3 – Technological diagram of graphite-shale ore processing into crude graphite concentrate

По схеме (рис. 3) предлагается дробление исходной руды с последующим измельчением до класса менее 0,63 мм. В каскаде реакторов руда двухкратно орошаются 50% серной кислотой при соотношении Т:Ж=1:3. Суспензия подается на ленточный вакуум-фильтр для отделения электролита. Электролит отправляется на электролиз для выделения металлов. Пенный концентрат поступает на перечистку во вторую стадию флотации, затем на сушку. Хвосты флотации рекомендуется использовать в качестве сырья для производства силикатных материалов.

Заключение

Графит-сланцевая порода Дальнего Востока содержит графит в количестве 6,58%, что относит данное сырье к бедным, массивным рудам.

Удаление полуторных оксидов из сырья предложено сернокислотным разложением.

Флотационная перечистка чернового графитового концентрата при использовании солярового масла, полиэтиленгликоля позволяет получать концентрат с массовым содержанием графита 21,76% и зольностью 70,32%.

Технологические исследования по получению концентрата из графит-сланцевых руд будут дополнены данными с использованием других методов обогащения.

Литература

1. Черныш И.Г., Карпов И.И., Приходько Г.П., Шай В.М. *Физико-химические свойства графита и его соединений*. К.: Наукова думка, 1990. 200 с.
2. Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. *Графит и его кристаллические соединения*. М.: Мир, 1965. 256 с.
3. Брагина В.И., Бакшеева В.И. *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*, **9**, 133-137 (2012).
4. Ханчук А.И., Диденко А.Н., Рассказов И.Ю., Бердников Н.В., Александрова Т.Н. *Вестник ДВО РАН*. 3, 3-12 (2010).
5. Лузин В.П., Вафин Р.Ф., Пермяков Е.Н., Кузнецова О.Б., Лузина Л.П., Губайдуллина А.М., Кузнецова В.Г., Ахиярова А.В. *Технологическая минералогия, методы переработки минерального сырья и новые материалы*. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 91-100 (2010).
6. Горлова О.Е. Дисс. канд. техн. наук, Магнитогорск, 1999. 154 с.
7. Глембоцкий В.А. *Основы физико-химии флотационных процессов*. М.: Недра, 1980. 471 с.
8. ГОСТ 17818.4-90 *Графит. Метод определения зольности*. Госстандарт СССР, Москва, 1991. 3 с.
9. ГОСТ 17022-81 *Графит. Типы, марки и общие технические требования*. Стандартинформ, Москва, 2010. 8 с.
10. Фадеева Н.В., Орехова Н.Н., Колодежная Е.В., Нигматова Н.Н. *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова*. Т. 20, **4**, 37-46 (2022). <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2022-20-4-37-46>
11. Фадеева Н.В., Орехова Н.Н., Горлова О.Е. *Актуальные проблемы горного дела*. Т.12, **3**, 20-27 (2021).
12. Чижевский В.Б., Фадеева Н.В., Гмызина Н.В. *Вестник МГТУ им. Г.И. Носова*, Т.16, **3**, 5-16 (2018). <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2018-16-3-5-16>
13. И.П. Наркевич, В.В. Печковский. *Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ*. Химия, Москва, 1984. 240 с.
14. Дмитриев А.В., Бочариков В.А., Великоднева Е.Д., Башарин И.А. *Вестник Югорского государственного университета*, **2**, 24-26 (2014.).
15. Chernysh I.G., Karpov I.I., Prikhodko G.P., Shay V.M. *Physical and chemical properties of graphite and its compounds*. Kiev: Naukova Dumka, 1990. 200 p.
16. Ubbelode A.R., Lewis F.A. *Graphite and its crystalline compounds*. Moscow: Mir, 1965. 256 p.
17. Bragina V.I., Baksheeva V.I. *Mining Information and Analytical Bulletin (scientific and technical journal)*, **9**, 133-137 (2012).
18. Khanchuk A.I., Didenko A.N., Rasskazov I.Yu., Berdnikov N.V., Aleksandrova T.N. *Bulletin of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences*. 3, 3-12 (2010).
19. Luzin V.P., Vafin R.F., Permyakov E.N., Kuznetsov O.B., Luzina L.P., Gubaidullina A.M., Kuznetsova V.G., Akhiarova A.V. *Technological mineralogy, methods of processing mineral raw materials and new materials*. Petrozavodsk: Karelian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 91-100 (2010).
20. Gorlova O.E. Dissertation for the degree of Candidate of Technical Sciences, G.I. Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, 1999. 154 p.
21. Glembotsky V.A. *Fundamentals of the Physical Chemistry of Flotation Processes*. Moscow: Nedra, 1980. 471 p.
22. ГОСТ 17818.4-90 *Графит. Метод для определения зольности*. State Standard of the USSR, Moscow, 1991. 3 p.
23. ГОСТ 17022-81 *Графит. Типы, марки и общие технические требования*. Standardinform, Moscow, 2010. 8 p.
24. Fadеева N.V., Orehova N.N., Kolodezhnaya E.V., Nigmatova N.N. *Bulletin of the G.I. Nosov Magnitogorsk State Technical University*. Vol. 20, **4**, 37-46 (2022). <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2022-20-4-37-46>
25. Fadеева N.V., Orehova N.N., Gorlova O.E. *Current problems in mining*. Vol. 12, **3**, 20-27 (2021).
26. Chizhevsky V.B., Fadеева N.V., Gmyzina N.V. *Bulletin of the G.I. Nosov Moscow State Technical University*, Vol. 16, **3**, 5-16 (2018). <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2018-16-3-5-16>
27. I.P. Narkevich, V.V. Pechkovsky. *Utilization and disposal of waste in inorganic substances technology*. Chemistry, Moscow, 1984. 240 p.
28. Dmitriev A.V., Bocharikov V.A., Velikodneva E.D., Basharin I.A. *Bulletin of Yugra State University*, **2**, 24-26 (2014).

© И. И. Мустафин – магистр 1-го курса, группы 441-М62, института Нефти, химии и нанотехнологии, кафедры Технологии неорганических веществ и материалов (ТНВМ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия; Т. Р. Шакиров – к.т.н., доцент кафедры ТНВМ, КНИТУ, timur.shakirov1993@mail.ru; А. И. Хацринов – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой ТНВМ, КНИТУ; А. А. Табаков – младший научный сотрудник лаборатории Современных минеральных удобрений ПИШ «Промхимтех», КНИТУ.

© I.J. Mustafin – 1st year Master-student, group 441-M62, Institute of Oil, Chemistry and Nanotechnology, Department of Technology of Inorganic Substances and Materials (TISM), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia; T. R. Shakirov – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, the TISM department KNRTU, timur.shakirov1993@mail.ru; A. I. Khatyrinov – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Head of the TISM department, KNRTU; A. A. Tabakov – Junior Researcher, Laboratory of Modern Mineral Fertilizers, Promkhimtech Scientific School, KNRTU.

Дата поступления рукописи в редакцию – 29.06.25.
Дата принятия рукописи в печать – 21.07.25.

References

1. Chernysh I.G., Karpov I.I., Prikhodko G.P., Shay V.M. *Physical and chemical properties of graphite and its compounds*. Kiev: Naukova Dumka, 1990. 200 p.
2. Ubbelode A.R., Lewis F.A. *Graphite and its crystalline compounds*. Moscow: Mir, 1965. 256 p.
3. Bragina V.I., Baksheeva V.I. *Mining Information and Analytical Bulletin (scientific and technical journal)*, **9**, 133-137 (2012).
4. Khanchuk A.I., Didenko A.N., Rasskazov I.Yu., Berdnikov N.V., Aleksandrova T.N. *Bulletin of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences*. 3, 3-12 (2010).
5. Luzin V.P., Vafin R.F., Permyakov E.N., Kuznetsov O.B., Luzina L.P., Gubaidullina A.M., Kuznetsova V.G., Akhiarova A.V. *Technological mineralogy, methods of processing mineral raw materials and new materials*. Petrozavodsk: Karelian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 91-100 (2010).
6. Gorlova O.E. Dissertation for the degree of Candidate of Technical Sciences, G.I. Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, 1999. 154 p.
7. Glembotsky V.A. *Fundamentals of the Physical Chemistry of Flotation Processes*. Moscow: Nedra, 1980. 471 p.
8. ГОСТ 17818.4-90 *Графит. Метод для определения зольности*. State Standard of the USSR, Moscow, 1991. 3 p.
9. ГОСТ 17022-81 *Графит. Типы, марки и общие технические требования*. Standardinform, Moscow, 2010. 8 p.
10. Fadеева N.V., Orehova N.N., Kolodezhnaya E.V., Nigmatova N.N. *Bulletin of the G.I. Nosov Magnitogorsk State Technical University*. Vol. 20, **4**, 37-46 (2022). <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2022-20-4-37-46>
11. Fadеева N.V., Orehova N.N., Gorlova O.E. *Current problems in mining*. Vol. 12, **3**, 20-27 (2021).
12. Chizhevsky V.B., Fadеева N.V., Gmyzina N.V. *Bulletin of the G.I. Nosov Moscow State Technical University*, Vol. 16, **3**, 5-16 (2018). <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2018-16-3-5-16>
13. I.P. Narkevich, V.V. Pechkovsky. *Utilization and disposal of waste in inorganic substances technology*. Chemistry, Moscow, 1984. 240 p.
14. Dmitriev A.V., Bocharikov V.A., Velikodneva E.D., Basharin I.A. *Bulletin of Yugra State University*, **2**, 24-26 (2014).

А. Д. Булучевская, Н. О. Беляева, А. Л. Евдокимов,
К. В. Сухарева

ЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИИ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА КОМПЛЕКС СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ключевые слова: композиционные материалы, этиленвинилацетат, геометрия наполнителей, свойства композитов, поверхностная металлизация.

Целью данной работы являлось получение и изучение свойств эластомерных композиционных материалов с различными типами наполнителей – слоистыми, сферическими, пластинчатыми. В исследовании использовались эластомерные композиты на основе этиленвинилацетата с добавлением в качестве наполнителей алюмосиликатных ценосфер, слюды и стекловолокна. Этиленвинилацетат (ЭВА) – легкий и упругий материал, имеющий хорошие амортизирующие свойства. Для повышения адгезии к полимерной матрице часть наполнителей была модифицирована посредством поверхностной металлизации – технологии нанесения металлического покрытия на различные поверхности с использованием химических растворов, в результате которой создается тонкий и прочный слой металла. Показано влияние геометрии наполнителя на эксплуатационные характеристики композита. Изучены механические свойства композитов, а также морфология образцов и их плотность. Сделаны выводы о возможных сферах применения полученных материалов. Установлено, что полученные образцы имеют плотную структуру излома без макропор, но микроструктура различается в зависимости от типа наполнителя. SEM-анализ показывает, что геометрия и природа наполнителей влияют на морфологию композитов: пластинчатые и волокнистые включения повышают жесткость, а сферические частицы обеспечивают равномерное армирование, но ухудшают сцепление с матрицей. Все композиты характеризуются хрупким характером разрушения, что требует улучшения межфазной адгезии. Добавление наполнителей значительно варьирует механические свойства ЭВА-композитов, при этом модификация серебром улучшает их прочность и пластичность. Плотность композитов на основе ЭВА возрастает при введении неорганических наполнителей из-за более высокой плотности минеральных фаз. Серебро увеличивает плотность незначительно, позволяя модифицировать свойства материала без существенного влияния на массовые характеристики.

А. Д. Булучевская, Н. О. Беляева, А. Л. Евдокимов,
К. В. Сухарева

THE INFLUENCE OF FILLER GEOMETRY ON THE COMPLEX OF PROPERTIES OF ELASTOMERIC COMPOSITE MATERIALS

Keywords: composite materials, ethylene vinyl acetate, geometry of fillers, properties of composites, surface metallization.

The aim of this work was to obtain and study the properties of elastomeric composite materials with various types of fillers – layered, spherical, and lamellar. The study used elastomeric composites based on ethylene vinyl acetate with the addition of aluminosilicate ceospheres, mica, and glass fiber as fillers. Ethylene vinyl acetate (EVA) is a lightweight and elastic material with good shock-absorbing properties. To improve adhesion to the polymer matrix, some of the fillers were modified by surface metallization, a technology for applying a metal coating to various surfaces using chemical solutions, which results in a thin and durable metal layer. The influence of filler geometry on the performance characteristics of the composite was demonstrated. The mechanical properties of the composites, as well as the morphology of the samples and their density, were studied. Conclusions were made about the possible areas of application of the obtained materials. It was found that the obtained samples have a dense fracture structure without macropores, but the microstructure varies depending on the type of filler. SEM analysis shows that the geometry and nature of the fillers influence the morphology of the composites: lamellar and fibrous inclusions increase stiffness, while spherical particles provide uniform reinforcement but impair adhesion to the matrix. All composites are characterized by brittle fracture, which requires improvement of interphase adhesion. The addition of fillers significantly varies the mechanical properties of EVA composites, with silver modification improving their strength and ductility. The density of EVA-based composites increases with the introduction of inorganic fillers due to the higher density of the mineral phases. Silver increases the density slightly, allowing the properties of the material to be modified without significantly affecting its mass characteristics.

Введение

Выбор наполнителей для полимерных композиционных материалов (ПКМ) – сложная многокритериальная задача, требующая учета множества факторов, включая требуемые механические, термические, электрические свойства, технологичность, стоимость и экологичность. Свойства наполненных полимерных композитов в основном определяются характеристиками

полимерной матрицы, дисперсного наполнителя и их взаимодействием на границе раздела [1]. Значительное количество современных исследований посвящено влиянию наполнителей на свойства композитных материалов. Основное внимание уделяется механическим, термическим и функциональным характеристикам получаемых композитов, а также перспективным направлениям развития в этой области.

В обзоре "Elastomeric-Based Composite Materials for Engineering Applications" особое внимание уделяется гибридным наполнителям и методам их поверхностной модификации [2]. Отмечено, что такие материалы сочетают высокую механическую прочность, эластичность и термическую стабильность.

В работе "Influence of Filler Surface Modification on the Properties of PP Composites" показано, что модифицированные наполнители улучшают адгезию к матрице, что приводит к повышению прочности, ударной вязкости и термической стабильности [3].

В работе "Fillers for Polymer Composite Materials" представлена подробная классификация наполнителей по агрегатному состоянию, природе и структуре. Рассмотрено влияние на механические, термические и электрические свойства композитов, а также механизмы взаимодействия с полимерной матрицей [4].

Статья "Elastomer Nanocomposites: Effect of Filler-Matrix and Filler-Filler Interactions" рассматривает влияние морфологии, дисперсии и межфазных взаимодействий наполнителей на свойства композитов [5].

Исследование "Composite Elastomeric Materials Filled with Modified Mineral Fillers" [6] демонстрирует, что химическая и физическая модификация минеральных наполнителей значительно улучшает их совместимость с эластомерными матрицами. Это приводит к увеличению прочности на растяжение, эластичности и термической стабильности композитов. Особое внимание уделяется дисперсии наполнителей, которая играет ключевую роль в достижении однородных свойств материала.

В статье "The Recent Findings on the Role of Fillers and Their Influences on the Mechanical and Physical Properties of Composites" подчеркивается важность выбора наполнителей в зависимости от требуемых свойств композитов [7]. Рассматриваются органические, неорганические и гибридные наполнители, а также их влияние на механическую прочность, термическую стабильность и функциональные характеристики.

Исследование "Sustainable Fillers for Elastomeric Compounds" рассматривает экологически чистые альтернативы традиционным наполнителям, такие как биоразлагаемые волокна и материалы из отходов [8]. Биологические источники поступления наполнителей включают целлюлозные нановолокна, лигниновые производные и хитиновые наночастицы. Вторичные материалы представлены переработанной резиновой крошкой, зольными остатками сельхозотходов и порошками из промышленных отходов. По итогам исследования показано, что эти наполнители не только снижают экологическую нагрузку, но и улучшают механические и термические свойства композитов. Однако остаются проблемы, связанные с их дисперсией и адгезией к матрице.

В работе "How Can the Filler-Polymer Interaction in Mixed Matrix Membranes Be Enhanced" [9] рассматривались следующие методы для улучшения

физико-химического взаимодействия между наполнителями и полимерными матрицами:

1. увеличение внешней поверхности наполнителей;
2. предварительная обработка (праймирование) наполнителей;
3. использование изначально более совместимых наполнителей;
4. синтез наполнителей непосредственно в полимерной матрице (*in situ*);
5. проведение полимеризации в присутствии наполнителя (*in situ* полимеризация);
6. модификация боковых цепей полимера;
7. постсинтетическая модификация наполнителей.

Добавление армирующих наполнителей представляет собой проверенный метод улучшения механических, электрических и термических свойств полимеров [10]. Формирование и компаундирование полимерных матриц с неорганическими и органическими наполнителями особой морфологии позволяет создавать новые многофункциональные материалы. Неорганические наполнители часто дешевле полимеров, что снижает стоимость конечного продукта.

Экспериментальная часть

В работе в качестве полимерной матрицы использовался этиленвинилацетат (ЭВА) (марка ES28005 LG, Южная Корея) со следующими характеристиками: содержание винилацетата – 28%, плотность 0.951 г/см³, температура плавления 72°C. Этиленвинилацетат – материал с высокой термостабильностью, устойчивый к маслам, растворителям и озону. Обладает хорошей адгезией, эластичностью и прозрачностью.

В работе использовались три вида наполнителей: алюмосиликатные ценосфера, стекловолокно и слюда. Химический состав наполнителей приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав наполнителей

Table 1 – Chemical composition of fillers

| Ценосфера | Слюда | Стекловолокно |
|---|---|---|
| SiO ₂ (50-68 мас.%) | SiO ₂ (45-50 мас.%) | SiO ₂ (50-60 мас.%) |
| Al ₂ O ₃ (18-38 мас.%) | Al ₂ O ₃ (30-36 мас.%) | CaO (10-20 мас.%) |
| K ₂ O+Na ₂ O (1.5 мас.%) | K ₂ O (8-10 мас.%) | B ₂ O ₃ (5-10 мас.%) |
| Fe ₂ O ₃ / FeO (1.4-6 мас.%) | Fe ₂ O ₃ / FeO (2-5 мас.%) | Al ₂ O ₃ (3-10 мас.%) |
| CaO (1.8 мас.%) | MgO (1-4 мас.%) | MgO (2-6 мас.%) K ₂ O (2-10 мас.%) Na ₂ O (0.5-2 мас.%) |

Алюмосиликатные ценосфера в составе композиционных полимерных материалов

благоворно влияют на термическую стабильность и маслобензостойкость композитов [11,12].

Благодаря своим механическим свойствам, стекловолокно активно применяется для армирования полимерных композитов, в том числе в рамках аддитивных производств [13,14].

Согласно литературным данным, введение слюды в полимерную матрицу приводит к увеличению удельного веса, предела прочности при растяжении, предела текучести, модуля упругости при изгибе композита [15,16].

Алюмосиликатные ценосфера зол-уноса (ЦС) были предоставлены компанией INNOTEK (Россия) и собраны на Экибастузской ГРЭС-2 (Казахстан).

Слюда была приобретена в компании «Лассо» (Россия). Была выбрана молотая слюда марки СММ-125 – данная разновидность используется для изготовления резины и как наполнитель пластмасс.

Стекловолокно от российского производителя ООО «ТРИМЕРА» изготовлено из Advantex Glass Fiber Type 30 Roving. Длина волокна – 6 мм. Фибра из стекловолокна щелочестойкая, используется в качестве армирующей добавки.

Предварительно наполнители были измельчены до среднего размера 75 ± 10 мкм с помощью вихревого электромагнитного гомогенизатора ВЭГ-80. Модифицированные наполнители были введены в полимерную матрицу в количестве 60 мас. %. Компаундирования эластомерных смесей было осуществлено на лабораторных смесительных вальцах UBL-6175-BL (КНР).

Гидравлический формовочный термопресс GT-7014-H30C GOTECH (Тайвань) применялся для формирования тонких пластин полученных композиций с целью дальнейшего проведения исследования их физико-механических характеристик.

Структуру поверхности модифицированной крошки исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 (Чехия) с термоэмиссионным вольфрамовым катодом. Результаты обрабатывались с помощью программного обеспечения TESCAN Essence™.

Плотность материала оценивалась методом гидростатического взвешивания путем измерения веса образца на воздухе и в воде и рассчитывалась по формуле:

$$P = \frac{M_{\text{воздух}}}{M_{\text{воздух}} - M_{\text{вода}}} \times p_{\text{вода}}, \quad (1)$$

где $M_{\text{воздух}}$ – масса образца на воздухе; $M_{\text{вода}}$ – масса образца, погруженного в воду; p – плотность воды. Измерение массы образцов осуществлялось с помощью аналитических весов при температуре 22 ± 2 °C.

Испытания по определению упруго-прочностных свойств проводили на универсальной испытательной машине DEVOTRANS (Турция). Для испытания изготавливаются образцы в форме полосок, размер 6×1 см, толщина 2 мм. Скорость растяжения 250 мм/мин. Для вырубки стандартных образцов в форме полосок использовался пневматический вырубной

пресс GT-7016-AR GOTECH testing Machines Inc. (Тайвань) в соответствие с ГОСТ 270-75.

Результаты и обсуждения

Морфология композитов на основе ЭВА была проанализирована с использованием сканирующей электронной микроскопии (SEM), что позволило получить наглядные сведения о распределении наполнителей, характере разрушения и межфазном взаимодействии. СЭМ-изображения образцов при увеличении 1000 \times представлены на рисунках 1-3.

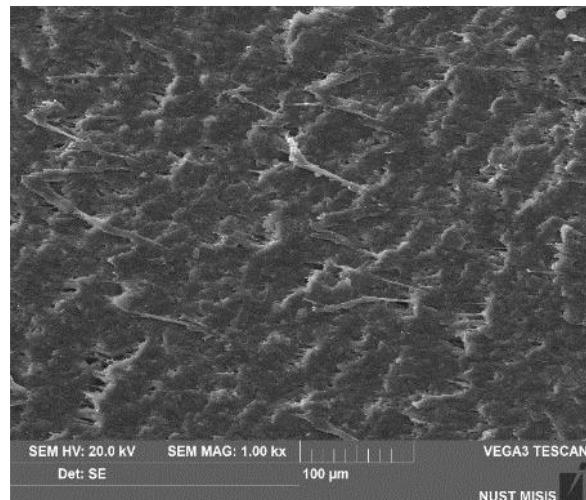


Рис. 1 – СЭМ-изображение образца ЭВА/слюда (хрупкий скол)

Fig. 1 – SEM image of the EVA/mica sample (fractured surface)

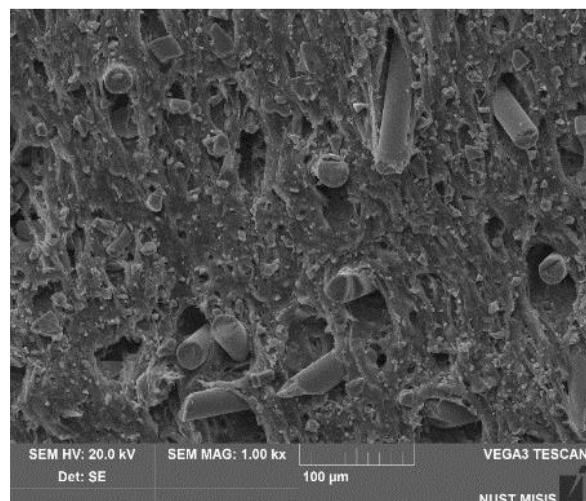


Рис. 2 – СЭМ-изображение образца ЭВА/стекловолокно (хрупкий скол)

Fig. 2 – SEM image of the EVA/fiberglass sample (fractured surface)

Для всех образцов характерна плотная структура излома без выраженных макропор, однако в зависимости от типа наполнителя наблюдаются принципиальные различия в деталях микроструктуры. Композит ЭВА/слюда демонстрирует равномерное распределение тонких

пластиначатых частиц, ориентированных преимущественно в плоскости деформации. Контакт между частицами и полимерной матрицей в целом плотный, однако в некоторых зонах наблюдаются микротрещины и локальные пустоты, указывающие на наличие напряжений на границе раздела. Такая структура обеспечивает повышенный модуль упругости, но ограничивает пластичность материала.

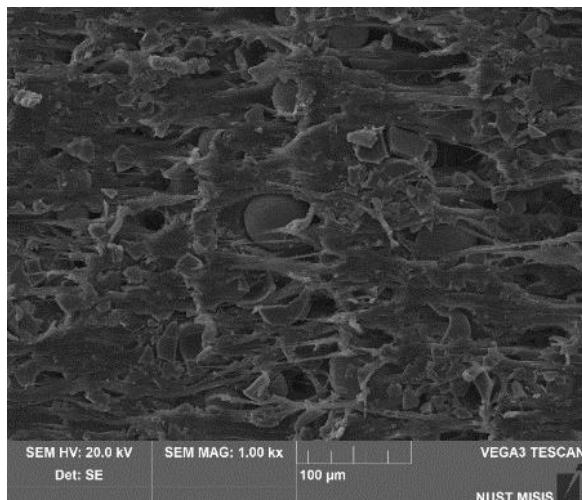


Рис. 3 – СЭМ-изображение образца ЭВА/ценосфера (хрупкий скол)

Fig. 3 – SEM image of the EVA/cenospheres sample (fractured surface)

В образце ЭВА/стекловолокно выявлены многочисленные следы вырыва волокон, гладкие торцы и пустоты на месте разрушения, что свидетельствует о слабой межфазной адгезии. Волокна частично ориентированы, однако неравномерное распределение и отсутствие прочного сцепления с матрицей приводят к преждевременному разрушению при нагрузке, снижая прочность на разрыв.

Композит ЭВА/ценосфера характеризуется присутствием сферических частиц различного диаметра, равномерно распределенных в матрице. В большинстве случаев наблюдается слабое взаимодействие между полимером и наполнителем, проявляющееся в виде межфазных пустот и отслоений. Такая структура может инициировать микротрещины и локализованные зоны разрушения, снижая общее удлинение при разрыве.

Результаты SEM-анализа демонстрируют важную роль геометрии и природы наполнителей в формировании морфологии композитов. Пластиначатые и волокнистые включения формируют направленные структуры, повышающие жесткость, тогда как сферические частицы обеспечивают равномерное армирование, но ухудшают сцепление с матрицей. Все композиты обладают преимущественно хрупким характером разрушения, что требует дальнейших подходов к повышению межфазной адгезии.

Для улучшения адгезии и межфазного взаимодействия часть наполнителей была покрыта

серебром методом автокаталитического осаждения металлов. Модифицированные наполнители были введены в полимерную матрицу в том же количестве, что и исходные.

В рамках изучения комплекса свойств композитов с различными наполнителями с помощью универсальной испытательной машины были исследованы физико-механические характеристики полученных композитов. Значение приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-механические характеристики образцов

Table 2 – Physical and mechanical characteristics of samples

| Образец | Условная прочность (МПа) | Предел текучести σ _s (МПа) | Удлинение при разрыве (%) | Модуль упругости (МПа) |
|--------------------------|--------------------------|---------------------------------------|---------------------------|------------------------|
| ЭВА (чистый) | 5.6 | 2.5 | 525.8 | 11.7 |
| ЭВА + слюда | 8.0 | 4.6 | 15.8 | 139.6 |
| ЭВА + слюда + Ag | 9.0 | 5.0 | 18.7 | 151.0 |
| ЭВА + стекловолокно | 3.6 | 2.0 | 16.7 | 55.6 |
| ЭВА + стекловолокно + Ag | 4.0 | 2.2 | 17.4 | 56.7 |
| ЭВА + ценосфера | 4.2 | 3.7 | 5.4 | 116.1 |
| ЭВА + ценосфера + Ag | 4.2 | 3.2 | 6.8 | 100.9 |

Чистый ЭВА демонстрирует типичные свойства эластомерного материала: высокая удлиненность при разрыве (525.8%) при условной прочности при разрыве (5.6 МПа) и сравнительно низком модуле упругости (11.7 МПа). Такая комбинация свойств характерна для полимеров с низкой степенью кристалличности и высокой подвижностью макромолекул.

Добавление неорганических наполнителей приводит к значительным изменениям механического поведения. Введение слюды в матрицу ЭВА вызывает резкое повышение модуля упругости до 139.6 МПа, что связано с высокой жесткостью пластиначатых частиц и их эффективной ориентацией в процессе переработки. При этом условная прочность при растяжении возрастает до 8.00 МПа, однако удлинение при разрыве резко снижается до 15.8%, что указывает на переход материала к хрупкому типу разрушения.

Модификация слюды серебром (ЭВА + слюда + Ag) еще более усиливает жесткость композита (151.0 МПа) и увеличивает прочностные характеристики

(9.00 МПа). При этом удлинение при разрыве возрастает до 18.7 % по сравнению с системой без серебра, что может быть связано с улучшением распределения напряжений и повышением качества межфазного взаимодействия в присутствии серебра.

Аналогичные тенденции наблюдаются для композитов со стекловолокном. Введение стекловолокна увеличивает модуль упругости до 55-57 МПа и умеренно снижает прочность по сравнению с чистым ЭВА. Модификация стекловолокна серебром способствует дальнейшему увеличению предела текучести и временного сопротивления разрыву при сохранении низкой, но стабильной пластичности (~17%).

Интересное поведение демонстрируют композиты с ценосферами. Сферическая форма наполнителя обеспечивает высокую жесткость (116.1 МПа), но приводит к наибольшему снижению удлинения при разрыве (5.4%), что связано с эффектом локализации напряжений на поверхности частиц. Модификация ценосфер серебром незначительно снижает модуль упругости (до 100.9 МПа), однако несколько увеличивает удлинение при разрыве (6.8%), вероятно за счет улучшения сцепления с полимерной матрицей.

Таким образом, добавление наполнителей позволяет значительно варьировать механические характеристики ЭВА-композитов в зависимости от выбранной системы. Модификация серебром оказывает умеренно положительное влияние, улучшая сочетание прочности и пластичности. Наиболее сбалансированное сочетание свойств продемонстрировал композит ЭВА + слюда + Ag, обладающий одновременно высокой жесткостью, прочностью и удовлетворительным уровнем деформационной способности.

Несмотря на повышение модуля упругости, введение стекловолокна и ценосфер в матрицу ЭВА приводит к снижению прочности материала. Основной причиной этого является слабое межфазное взаимодействие между наполнителем и полимерной матрицей. В случае стекловолокна SEM-анализ показал наличие гладких торцов, пустот и следов вырыва волокон, что указывает на недостаточную адгезию. Волокна, несмотря на частичную ориентацию, не участвуют эффективно в распределении нагрузки, из-за чего композит преждевременно разрушается при растяжении. Ценосфера, обладая сферической формой и гладкой поверхностью, также плохо сцепляются с ЭВА. На микрофотографиях фиксируются отслоения и межфазные пустоты, которые приводят к локализации напряжений, формированию микротрещин и, как следствие, хрупкому разрушению. Это объясняет резкое снижение прочности и удлинения при разрыве, несмотря на высокую жесткость композита. Таким образом, причиной снижения прочности является не сам факт введения наполнителей, а неэффективная передача напряжений через интерфейс «наполнитель-матрица», требующая улучшения адгезии - например, за счет модификации поверхности наполнителей.

Плотность полимерного композита является важным параметром, напрямую влияющим на массу изделия, механические характеристики и область потенциального применения материала. Была определена плотность композитов на основе ЭВА, полученные значения приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Плотность композитов на основе ЭВА
Table 3 – Density of EVA-based composites

| Наименование образца | Плотность, г/см ³ |
|--------------------------|------------------------------|
| ЭВА + стекловолокно | 1.54284 |
| ЭВА + стекловолокно + Ag | 1.54551 |
| ЭВА + слюда | 1.57016 |
| ЭВА + слюда + Ag | 1.57972 |
| ЭВА + ценосфера | 1.29255 |
| ЭВА + ценосфера + Ag | 1.30352 |

Результаты показали, что плотность чистой матрицы ЭВА существенно возрастает при введении неорганических наполнителей, что объясняется более высокой плотностью минеральных фаз по сравнению с полимерной основой. Наибольшие значения плотности зарегистрированы для композитов со слюдой: 1.57016 г/см³ без модификации и 1.57972 г/см³ при модификации частиц серебром. Это объясняется высокой собственной плотностью слюды (2.6–2.9 г/см³), а также ее пластинчатой формой, способствующей плотной укладке и хорошему наполнению объема матрицы.

Композиты со стекловолокном характеризуются чуть меньшей плотностью (1.54284 г/см³ без серебра и 1.54551 г/см³ с серебром), что согласуется с меньшей средней плотностью самих волокон (около 2.5 г/см³) и их волокнистой морфологией, ограничивающей максимально возможную степень упаковки в матрице.

Наиболее низкие значения плотности получены для композитов с ценосферами, что объясняется их сферической и полой структурой, придающей наполнителю значительно меньшую плотность по сравнению с другими минеральными компонентами. Плотность образца с немодифицированными ценосферами составила 1.29255 г/см³, а при введении серебра – 1.30352 г/см³. Такое поведение делает данный тип наполнителя особенно перспективным для задач, где важна минимизация массы материала, например, в легких изоляционных элементах или упаковке.

Интересно отметить, что во всех трех системах (слюда, стекловолокно, ценосфера) добавление серебра приводит к незначительному увеличению плотности композитов – в пределах 0.01 г/см³. Это подтверждает, что серебро вводится в небольших количествах (в форме наночастиц), и его влияние на массово-объемные свойства не является доминирующим. При этом его возможная функциональная роль (например, антимикробная активность, электропроводность или стабилизация) достигается без ощутимого увеличения массы.

Заключение

В работе были исследованы композиционные материалы на основе этиленвинилацетата (ЭВА), модифицированные неорганическими наполнителями различной геометрии: пластинчатой (слюда), волокнистой (стекловолокно) и сферической (алюмосиликатные ценосферы). Показано, что каждый из этих наполнителей оказывает комплексное влияние на морфологию, механические свойства и плотность полученных композитов. Установлено, что: слюда, за счет своей пластинчатой структуры и высокой собственной жесткости, обеспечивает значительное повышение модуля упругости и прочности композита, однако сопровождается резким снижением пластичности. Стекловолокно увеличивает жесткость и умеренно влияет на прочность, но при этом демонстрирует слабую межфазную адгезию, что проявляется в вырывах волокон и снижении эффективности армирования. Ценосферы, благодаря своей сферической форме и низкой плотности, улучшают распределение нагрузки и обрабатываемость, но оказывают наименьшее положительное влияние на прочность вследствие слабого сцепления с матрицей. Для повышения межфазного взаимодействия все наполнители были модифицированы методом химической металлизации с использованием серебра. Результаты показали, что поверхностная модификация приводит к росту прочностных характеристик и частичному восстановлению пластичности, особенно в случае слюды и стекловолокна. Это подтверждает эффективность использования наномодифицированных систем для оптимизации свойств композитов.

Важно отметить, что сравнение влияния геометрии наполнителей в настоящем исследовании проводилось на системах, различающихся не только по форме, но и по химической природе. Поэтому сделанные выводы о влиянии геометрии наполнителя следует трактовать не как строгое сопоставление при фиксированном химическом составе, а как обобщенную интерпретацию совокупного влияния формы, морфологии и химических характеристик наполнителя на структуру и свойства композита.

Таким образом, полученные данные подтверждают целесообразность использования неорганических наполнителей различной геометрии и их модификации для создания функциональных материалов на основе ЭВА. Такой подход позволяет адаптировать свойства композитов под конкретные эксплуатационные задачи – от легких конструкционных решений до специализированных изоляционных и барьерных материалов.

Литература

1. М. А. Мельниченко, О. В. Ершова, Л. В. Чупрова. *Молодой ученый*, **16** (96), 199-202 (2015). DOI: 10.33619/2414-2948/81/40.
2. R. K. Patel, S. Sharma, V. K. Gupta. *Polymer Composites*, 329-355 (2023). DOI:10.1007/978-981-97-2075-0_11.
3. S. Müller, H. Wagner, P. Schmidt. *Surface Modification of Nanoparticle and Natural Fiber Fillers*, 83-108 (2016). DOI:10.1002/9783527670260.ch4.
4. A. K. Mazitova, I. I. Zaripov, G. K. Aminova, M. A. Ovod, N. V. Suntsova. *Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal*, **14** (4), 294-299 (2022). DOI:10.15828/2075-8545-2022-14-4-294-299.
5. L. Bokobza. *Polymers*, **15** (13), 2900 (2023). DOI:10.3390/polym15132900.
6. A. V. Khoroshilov, D. A. Ivanov, A. N. Petrov. *E3S Web of Conferences*, **264** (3), 05006 (2021). DOI:10.1051/e3sconf/202126405006.
7. J. R. Smith, L. M. Johnson, K. T. Brown. *EJCMR*, **4** (1), 223-232 (2025). DOI: <https://doi.org/EJCMR/2024456336>.
8. L. Chen, H. Wang, Y. Zhang. *Green-Based Nanocomposite Materials and Applications*, 31-61 (2022). DOI:10.1007/978-3-031-18428-4_3.
9. Md. R. Hasan, J. Coronas. *ChemPlusChem*, **89** (12), e202400456 (2024). DOI: 10.1002/cplu.202400456.
10. A. Pegoretti, A. Dorigato. *Polymer Composites: Reinforcing Fillers* (2019). DOI:10.1002/0471440264.pst130.pub2.
11. K. V. Sukhareva, I. A. Mikhailov, N. O. Belyaeva, A. D. Buluchevskaya, M. E. Mikhailova, T. I. Chalykh, A. A. Popov. *Polymer Science, Series D*, **17**, 478-483 (2024). DOI:10.1134/S1995421224700813.
12. K. V. Sukhareva, I. A. Mikhailov, N. O. Belyaeva, A. D. Buluchevskaya, M. E. Mikhailova, T. I. Chalykh, L. R. Lyussova, A. A. Popov. *Inorganic Materials: Applied Research*, **15**, 1342-1349 (2024). DOI: 10.1134/S2075113324700977.
13. D. Spasova, Y. Argiro, T. Mechkarova. *TEM Journal*, **10**, 1745-1750 (2021). DOI: 10.18421/TEM104-35.
14. H. Wen, H. Zhang, Z. Zhang. *Nanotechnology-Based Additive Manufacturing*, **11** (2023). DOI: 10.1002/9783527835478.ch11.
15. S. Yadav, V. Kumar, R. Kumar. *Asian Journal of Biochemical and Pharmaceutical Research*, **4** (2014). DOI: <https://doi.org/10.22270/ajprd.v10i2.1054>.
16. L. Pcić, D. Maňas, B. Lapčíkova, M. Vasina, M. Stanek, K. Čepe, J. Vlček, K. Waters, R. Greenwood, N. Rowson. *Composites Part B Engineering*, **141**, 92-99 (2018). DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.12.035.

References

1. M. A. Melnichenko, O. V. Ershova, L. V. Chuprova. *Young Scientist*, **16** (96), 199–202 (2015). DOI: 10.33619/2414-2948/81/40.
2. R. K. Patel, S. Sharma, V. K. Gupta. *Polymer Composites*, 329-355 (2023). DOI:10.1007/978-981-97-2075-0_11.
3. S. Müller, H. Wagner, P. Schmidt. *Surface Modification of Nanoparticle and Natural Fiber Fillers*, 83-108 (2016). DOI:10.1002/9783527670260.ch4.
4. A. K. Mazitova, I. I. Zaripov, G. K. Aminova, M. A. Ovod, N. V. Suntsova. *Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal*, **14** (4), 294-299 (2022). DOI:10.15828/2075-8545-2022-14-4-294-299.
5. L. Bokobza. *Polymers*, **15** (13), 2900 (2023). DOI:10.3390/polym15132900.
6. A. V. Khoroshilov, D. A. Ivanov, A. N. Petrov. *E3S Web of Conferences*, **264** (3), 05006 (2021). DOI:10.1051/e3sconf/202126405006.
7. J. R. Smith, L. M. Johnson, K. T. Brown. *EJCMR*, **4** (1), 223-232 (2025). DOI: <https://doi.org/EJCMR/2024456336>.
8. L. Chen, H. Wang, Y. Zhang. *Green-Based Nanocomposite Materials and Applications*, 31-61 (2022). DOI:10.1007/978-3-031-18428-4_3.
9. Md. R. Hasan, J. Coronas. *ChemPlusChem*, **89** (12), e202400456 (2024). DOI: 10.1002/cplu.202400456.

10. A. Pegoretti, A. Dorigato. *Polymer Composites: Reinforcing Fillers* (2019). DOI:10.1002/0471440264.pst130.pub2.
11. K. V. Sukhareva, I. A. Mikhailov, N. O. Belyaeva, A. D. Buluchevskaya, M. E. Mikhailova, T. I. Chalykh, A. A. Popov. *Polymer Science, Series D*, **17**, 478-483 (2024). DOI:10.1134/S1995421224700813.
12. K. V. Sukhareva, I. A. Mikhailov, N. O. Belyaeva, A. D. Buluchevskaya, M. E. Mikhailova, T. I. Chalykh, L. R. Lyusova, A. A. Popov. *Inorganic Materials: Applied Research*, **15**, 1342-1349 (2024). DOI: 10.1134/S2075113324700977.
13. D. Spasova, Y. Argiro, T. Mechkarova. *TEM Journal*, **10**, 1745-1750 (2021). DOI: 10.18421/TEM104-35.
14. H. Wen, H. Zhang, Z. Zhang. *Nanotechnology-Based Additive Manufacturing*, **11** (2023). DOI: 10.1002/9783527835478.ch11.
15. S. Yadav, V. Kumar, R. Kumar. *Asian Journal of Biochemical and Pharmaceutical Research*, **4** (2014). DOI: <https://doi.org/10.22270/ajprd.v10i2.1054>.
16. L. Pčík, D. Maňas, B. Lapčíková, M. Vasina, M. Stanek, K. Čépe, J. Vlček, K. Waters, R. Greenwood, N. Rowson. *Composites Part B Engineering*, **141**, 92-99 (2018). DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.12.035.

© А. Д. Булучевская – студент, лаборант-исследователь базовой кафедры Химии инновационных материалов и технологий (ХИМТ), Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова (РЭУ им. Г.В. Плеханова), Москва, Россия, buluchevskaya.ad@rea.ru; Н. О. Беляева – студент, лаборант-исследователь базовой кафедры ХИМТ, РЭУ им. Г.В. Плеханова, belyaeva.no@rea.ru; А. Л. Евдокимов – аспирант базовой кафедры ХИМТ, РЭУ им. Г.В. Плеханова, evdokimov.a3@edu.rea.ru; К. В. Сухарева – канд.хим.наук, доцент, ведущий научный сотрудник базовой кафедры ХИМТ, РЭУ им. Г.В. Плеханова, sukhareva.kv@rea.ru.

© А. Д. Buluchevskaya – Student, Research Assistant, Department of Chemistry of Innovative Materials and Technologies (CHIMT), Plekhanov Russian University of Economics (Plekhanov University), Moscow, Russia, buluchevskaya.ad@rea.ru; N. O. Belyaeva – Student, Research Assistant, the CHIMT department, Plekhanov University, belyaeva.no@rea.ru; A. L. Evdokimov – PhD-student, the CHIMT department, Plekhanov University, evdokimov.a3@edu.rea.ru; K. V. Sukhareva – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Leading Researcher, the CHIMT department, Plekhanov University, sukhareva.kv@rea.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 05.07.25.

Дата принятия рукописи в печать – 22.08.25.

Ф. Р. Сагитова, Ф. С. Шарифуллин

МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН И ТКАНЕЙ ДЛЯ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ АРМИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Ключевые слова: волокнистые углеродные материалы, поток низкоэнергетических ионов, смачиваемость, межфазная адгезия, полимерные композиционные материалы, механические характеристики.

В работе исследовано влияние потока низкоэнергетических ионов на поверхностные свойства и межфазное взаимодействие углеродных армирующих материалов с полимерным связующим, а также на механические характеристики полученных полимерных композиционных материалов. Целью исследования являлось изучение возможности целенаправленного повышения адгезии «волокно–матрица», одновременно оптимизируя долю полимерной матрицы без потери прочности композита за счет применения потока низкоэнергетических ионов. Объектами исследования выбраны серийные углеродные волокна марок Т300 и УМТ42, углеродные ленты марок КУЛОН-500/0,07 и ЛУ-П/0,2, углеродные ткани марок СС 245 и СС 201. Исследование свойств материалов включало изучение микрорельефа поверхности, химических преобразований, изменение краевого угла смачивания и механических характеристик. Теоретическую базу исследования составили физико-математические модели, учитывающие ионное воздействие и рекомбинацию в межфиламентном пространстве волокнистых материалов. Показано, что поток низкоэнергетических ионов формирует развитый микрорельеф поверхности углеродных волокон и увеличивает долю полярных групп на поверхности, что снижает краевой угол смачивания на 20–40 % и повышает поверхностную энергию. В результате наблюдается переход механизма разрушения от выдергивания волокна из полимерной матрицы к излому связующего. При применении в качестве армирующих модифицированных волокнистых углеродных материалов удалось снизить долю содержания полимерной матрицы до 40 %, при этом интегральные механические показатели композита улучшились. Полученные результаты расширяют представления о взаимодействии потока низкоэнергетических ионов с углеродными наполнителями и открывают практические пути повышения эффективности композиционных материалов для аэрокосмической, автомобильной и энергетической отраслей.

F. R. Sagitova, F. S. Sharifullin

MODIFICATION OF CARBON FIBERS AND FABRICS FOR THEIR USE AS REINFORCING COMPONENTS IN COMPOSITE MATERIALS

Key words: fibrous carbon materials, low-energy ion flux, wettability, interfacial adhesion, polymer composite materials, mechanical characteristics.

The study investigated the effect of low-energy ion flow on the surface properties and interphase interaction of carbon reinforcing materials with a polymer binder, as well as on the mechanical characteristics of the resulting polymer composite materials. The aim of the study was to investigate the possibility of purposefully increasing fiber-matrix adhesion while optimizing the polymer matrix fraction without losing the strength of the composite by using a low-energy ion flow. The objects of the study were mass-produced carbon fibers of grades T300 and UMT42, carbon tapes of grades KULON-500/0.07 and LU-P/0.2, and carbon fabrics of grades СС 245 and СС 201. The study of the properties of the materials included the investigation of the surface micro-relief, chemical transformations, changes in the contact angle, and mechanical characteristics. The theoretical basis of the study was formed by physical and mathematical models that take into account the ion effect and recombination in the interfilament space of fibrous materials. It was shown that the flow of low-energy ions forms a developed micro-relief on the surface of carbon fibers and increases the proportion of polar groups on the surface, which reduces the contact angle by 20–40% and increases the surface energy. As a result, a transition of the destruction mechanism from fiber pulling out of the polymer matrix to bond breaking is observed. When used as reinforcing modified fibrous carbon materials, it was possible to reduce the polymer matrix content to 40 %, while the integral mechanical properties of the composite improved. The results obtained expand our understanding of the interaction between low-energy ion flows and carbon fillers and open up practical ways to improve the efficiency of composite materials for the aerospace, automotive, and energy industries.

Введение

Разработка волокнистых полимерных композиционных материалов (ПКМ) с регулируемыми механическими характеристиками остаётся одной из приоритетных задач современного материаловедения [1–3]. Повышенные требования к технологическим и эксплуатационным свойствам армированных волокон композитов [4], наряду с необходимостью снижения их массы [5] за счёт оптимизации содержания полимерной матрицы, стимулируют поиск новых методов модификации армирующих компонентов [6].

Одним из перспективных подходов является обработка армирующих волокон потоком низкоэнергетических ионов (ПНЭИ) в условиях пониженного давления [7]. Такой способ позволяет целенаправленно изменять межфазные взаимодействия, улучшать адгезию волокна к полимерной матрице и формировать заданные механические свойства в ПКМ [8].

Как показано в ряде исследований [9, 10], воздействие ПНЭИ способствует образованию свободных радикалов и модификации химического состава поверхности волокна, сопровождающейся упорядочиванием молекулярной структуры и ростом доли кристаллической фазы. Эти изменения увеличивают

удельную поверхность армирующего компонента и улучшают его смачиваемость полимерной матрицей, способствуя более равномерному распределению напряжений в композиционном материале. В результате отмечается повышение межслоевой прочности на сдвиг и модуля упругости, что подтверждено экспериментально в [11].

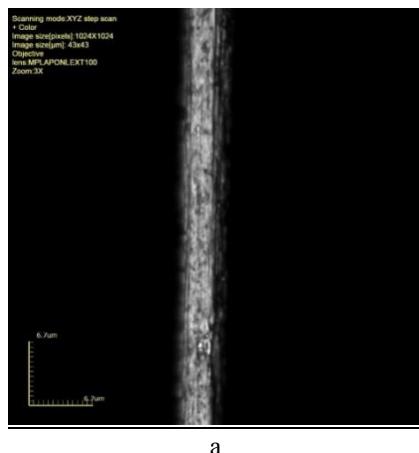
Для количественного описания этих процессов применяются физико-математические модели, учитывающие кинетику образования активных центров, взаимодействие заряженных частиц с волокнами, а также структурные трансформации в материале [12]. Такие модели позволяют прогнозировать влияние параметров обработки (давления, плотности потока, энергии ионов) на конечные свойства композита, оптимизируя технологические режимы и сокращая число необходимых экспериментальных итераций.

Таким образом, применение ПНЭИ расширяет возможности по проектированию ПКМ с заданными характеристиками, обеспечивая более точный контроль их свойств и повышение технологической и экономической эффективности за счёт сокращения расхода полимерной матрицы и увеличения долговечности изделий.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния ПНЭИ на углеродные волокна (УВ), ленты (УЛ) и ткани (УТ), используемые в качестве армирующих компонентов, с целью разработки технологии получения ПКМ с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования использовались УВ (марки Т300, UMT42), УЛ (марки КУЛОН-500/0,07 и ЛУ-П/0,2) и УТ (марки СС 245, СС 201), полученные от отечественных и зарубежных производителей. Образцы отбирались из одной производственной партии и подготавливались по стандартным методикам. Предварительная проверка показала соответствие характеристик выбранных образцов принятым стандартам качества, включая высокую прочность, модуль упругости и химическую стойкость.



а

Однако выявлена их ограниченная адгезионная способность, обусловленная низкой смачиваемостью и инертностью поверхности волокон [13–15].

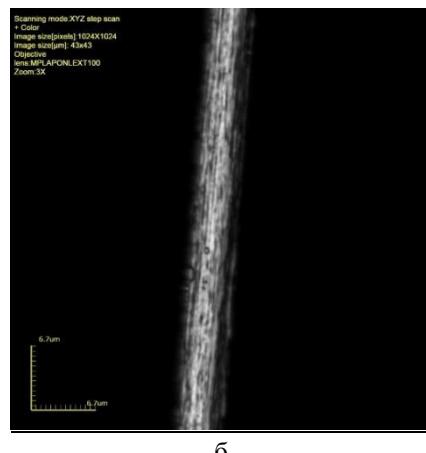
Модификация проводилась на опытно-промышленной плазменной установке, предназначеннной для создания потока низкоэнергетических ионов (ПНЭИ), в режимах: мощность разряда $W_p = 1,8$ кВт, время обработки $t = 10\text{--}40$ мин, давление в вакуумной камере $P = 40$ Па, расход плазмообразующего газа $G = 0,04$ г/с. В качестве плазмообразующего газа использовались воздух [12].

Для оценки влияния ПНЭИ на технологические свойства УВ, УЛ и УТ, а также на эксплуатационные характеристики полученных угленаполненных композитов (УНК), применялся комплекс аналитических методов. Морфология поверхности исследовалась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для определения шероховатости, микрорельеф и других структурных изменений, изменяющих площадь межфазного контакта. Химические трансформации поверхности определялись с помощью инфракрасной спектроскопии (ИКС).

Изменение смачиваемости поверхности оценивалось по краевому углу смачивания (θ). Межфазное взаимодействие исследовалось путём механических испытаний УНК на основе УВ и УТ с эпоксидной матрицей. Прочность при растяжении и сжатии определялась на универсальной испытательной машине, а также с использованием методов W-P-O и F-P-O [16]. При оценке влияния ПНЭИ на термомеханические свойства УНК особое внимание уделялось возможностей снижения доли полимерной матрицы (ДПМ) без ухудшения их эксплуатационных характеристик.

Результаты и обсуждение

Анализ морфологии поверхности УВ выявил изменения, происходящие под воздействием ПНЭИ. С помощью СЭМ (рис. 1) зафиксированы характерные признаки модификации: формирование микротрещин, борозд и пор, способствующих увеличению эффективной площади контакта волокна с полимерной матрицей.



б

Рис. 1 – Поверхность филамента УВ нити ($\times 5000$): а) до воздействия ПНЭИ, б) после воздействия ПНЭИ ($W_p = 1,8$ кВт, $t = 40$ мин, $P = 40$ Па, $G_{\text{возд}} = 0,04$ г/с)

Fig. 1 – Surface of the filament of the CF thread ($\times 5000$): a) before exposure to LEIB, b) after exposure to LEIB ($W_p = 1.8$ kW, $t = 40$ min, $P = 40$ Pa, $G_{\text{air}} = 0.04$ g/s)

В отличие от исходных волокон с относительно гладкой поверхностью, модифицированные образцы приобрели выраженную шероховатость, что подтверждает реализацию механизма ионной поверхностной активации. При этом зафиксирована равномерность распределения микродефектов, свидетельствующая о стабильности условий обработки и высокой воспроизводимости результатов.

Для УЛ эффект ПНЭИ распространялся не только на отдельные волокна, но и на межволоконные промежутки. Это способствовало снижению краевого угла смачивания (θ°) в среднем на 20–40% по сравнению с контрольными образцами (рис. 2), что указывает на рост поверхностной энергии модифицированных волокон.

Для УВ снижение угла смачивания сопровождалось более равномерным распределением капли и ускоренным временем её растекания. В случае УЛ эффект оказался ещё более выраженным: обработка обеспечила активацию не только волокон, но и межволоконных капилляров, что устранило эффект «сухих» участков.

Показатель роста поверхностной энергии после ПНЭИ непосредственно коррелирует с улучшением межфазного взаимодействия между волокнистыми материалами и связующим. Таким образом, плазменная обработка создаёт условия для формирования непрерывного и функционально активного поверхностного слоя, способствующего значительному росту межслоевой прочности волокнистых материалов.

Дополнительные подтверждения модификации поверхности УВ были получены методом ИКС. На ИК-спектрах (рис. 3) наблюдалось увеличение интенсивности полос, характерных для кислородсодержащих функциональных групп — гидроксильных ($-\text{OH}$), карбонильных ($-\text{C=O}$), карбоксильных ($-\text{COOH}$). Эти группы играют ключевую роль в образовании химических связей между волокном и поли-

мерной матрицей. Повышение их содержания указывает на активацию процессов окислительной модификации под действием ионного потока.

Совокупность морфологических и химических изменений после воздействия ПНЭИ указывает на наличие синергетического эффекта: шероховатая структура формирует участки механического сцепления, а кислородсодержащие функциональные группы обеспечивают адгезию за счет химических связей. Действие этого двойного механизма значительно повышает «активность» поверхности УВ и УЛ по отношению к полимерному связующему, обеспечивая улучшенные эксплуатационные характеристики конечных композитов.

Таким образом, воздействие ПНЭИ не только увеличивает площадь сцепления волокнистых материалов, но и способствует росту поверхностной энергии, благодаря формированию функциональных групп и активных центров, способных вступать в химические взаимодействия с полимерной матрицей.

Испытания межфазной адгезии подтвердили значимость морфологических и химических изменений, полученных после ПНЭИ. В результате, адгезионная прочность в системе «волокно–матрица» выросла в среднем на 25–35 % для УВ и на 30–40 % для УЛ, при одновременном снижении разброса результатов, что указывает на хорошую воспроизводимость процесса.

Для уточнения роли адгезионного взаимодействия исследована прочность соединения УВ с матрицей (ЭД-20) по критерию соотношения максимальной нагрузки до разрушения к величине заделки волокна (F/l). В исходном состоянии разрушение происходило преимущественно по механизму выдергивания волокна из матрицы. После воздействия ПНЭИ при $t = 20$ мин отношение F/l возрастало (переход к излому образца), тогда как дальнейшее увеличение времени до 40 мин давало умеренное снижение F/l , вероятно из-за частичной деградации тонкого поверхностного слоя волокна (табл. 1).

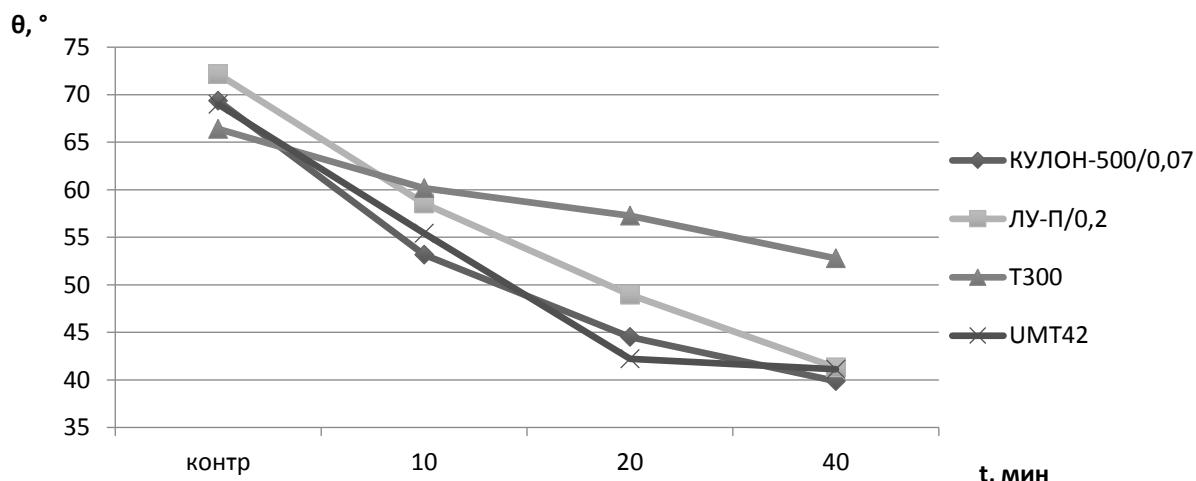


Рис. 2 – Зависимость краевого угла смачивания от продолжительности воздействия ПНЭИ ($W_p = 1,8$ кВт, $P = 40$ Па, $G_{возд} = 0,04$ г/с)

Fig. 2 – Dependence of the contact angle on the duration of exposure to LEIB ($W_p = 1.8$ kW, $P = 40$ Pa, $G_{\text{air}} = 0.04$ g/s)

поглощение

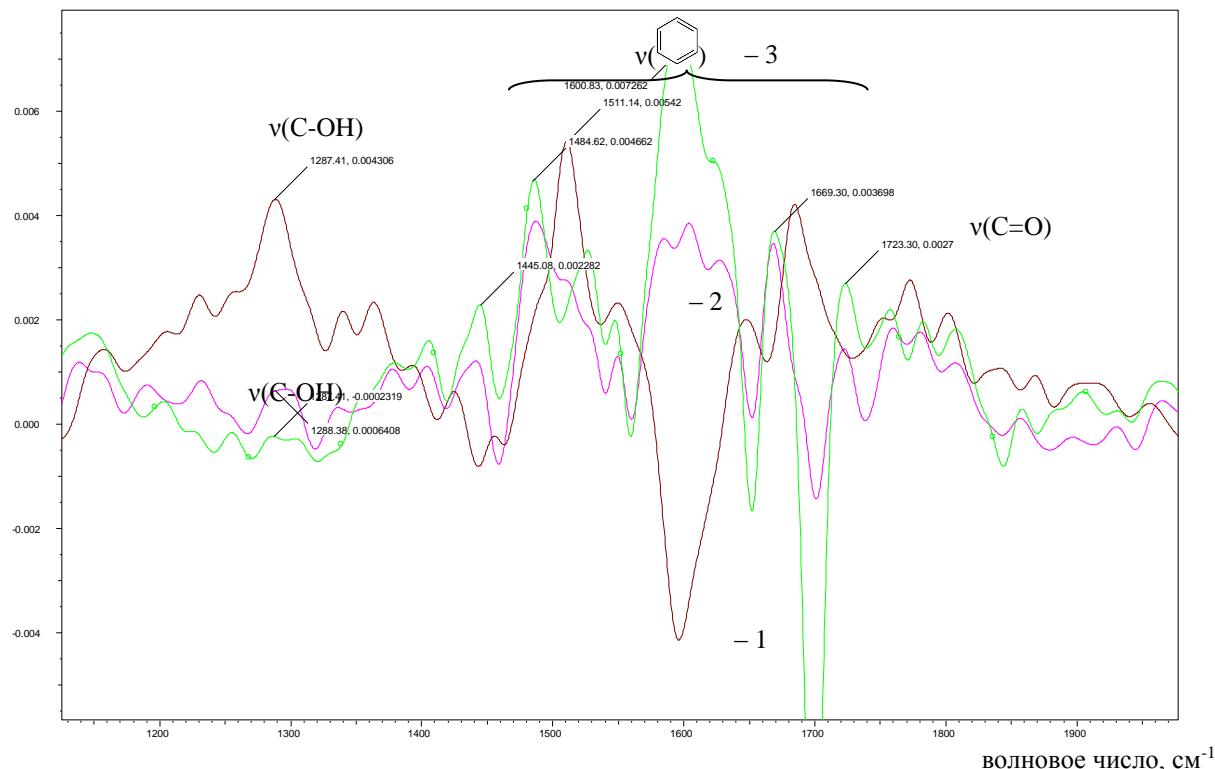


Рис. 3 – ИК-спектры поверхности УВ до и после воздействия ПНЭИ: 1 – до воздействия; 2 - $W_p = 1,8\text{кВт}$, $P=40\text{ Па}$, $G_{\text{возд}}=0,04\text{ г/с}$, $t=20\text{ мин}$; 3 - $W_p = 1,8\text{кВт}$, $P=50\text{ Па}$, $G_{\text{возд}}=0,04\text{ г/с}$, $t = 40\text{ мин}$

Fig. 3 – IR spectra of the hydrocarbon surface before and after exposure to LEIB: 1 – before exposure; 2 – $W_p = 1.8\text{ kW}$, $P = 40\text{ Pa}$, $G_{\text{air}} = 0.04\text{ g/s}$, $t = 20\text{ min}$; 3 – $W_p = 1.8\text{ kW}$, $P = 50\text{ Pa}$, $G_{\text{air}} = 0.04\text{ g/s}$, $t = 40\text{ min}$

Результаты, представленные в таблице 1, согласуются с двумя дополняющими друг друга механизмами усиления адгезии: физико-механическим (рост микрорельефа) и химическим (увеличение числа полярных функциональных групп, работающих в реакциях со связующим).

Термомеханические испытания композитов на основе УТ показали, что без модификации сохранение механических характеристик требует доли полимерной матрицы (ДПМ) $\geq 60\%$, тогда как после ПНЭИ возможно снижение ДПМ до 40 % без потери прочности (рис. 4).

Таблица 1 – Влияние времени обработки ПНЭИ на адгезионное взаимодействие УВ с матрицей

Table 1 – Effect of LEIB processing time on the adhesive interaction of the CF with the matrix

| Время модификации ПНЭИ, мин | Вид разрушения | F/l |
|-----------------------------|----------------|-------|
| Без обработки | Выдергивание | 12,5 |
| 20 | Излом матрицы | 16,3 |
| 40 | Излом матрицы | 15,6 |

Критическая температура начала деформации возрастает для всех образцов УНК после воздействия ПНЭИ, наиболее существенно при ДПМ 40 % (рост в ~1,3 раза), что указывает на усиление межфазной адгезии и подавление подвижности в переходной зоне «волокно–матрица» (табл. 2).

Таблица 2 – Влияние ДПМ и ПНЭИ ($W_p = 1,8\text{кВт}$, $P=40\text{ Па}$, $G_{\text{возд}}=0,04\text{ г/с}$, $t=20\text{ мин}$) на критическую температуру начала деформации УНК

Table 2 – Effect of PPM and LEIB ($W_p = 1.8\text{ kW}$, $P = 40\text{ Pa}$, $G_{\text{air}} = 0.04\text{ g/s}$, $t = 20\text{ min}$) on the critical temperature of the onset of deformation of the CFC

| ДПМ, % | Критическая температура начала деформации, $^{\circ}\text{C}$ | |
|--------|---|------------------------|
| | УНК без ПНЭИ | УНК с применением ПНЭИ |
| 20 | 203,8 | 213,5 |
| 40 | 251,1 | 321,4 |
| 60 | 271,2 | 305,0 |
| 80 | 216,3 | 297,7 |

Механические характеристики УНК (ДПМ 40%) с применением УТ до и после воздействия ПНЭИ представлены в таблице 3. После ПНЭИ модуль упругости при растяжении (ΔE_p) повышается на 9 % для СС 245 и 15 % для СС 201, при этом предел прочности при растяжении ($\Delta \sigma_p$) сохраняется на уровне контрольных образцов. Для СС 245 и СС 201 фиксируется рост модуля упругости при сжатии ($\Delta E_{\text{сжат}}$) на 12 % и на 19 %, а увеличение прочности при сжатии ($\Delta \sigma_{\text{сжат}}$) на 17 % и 20 % соответственно.

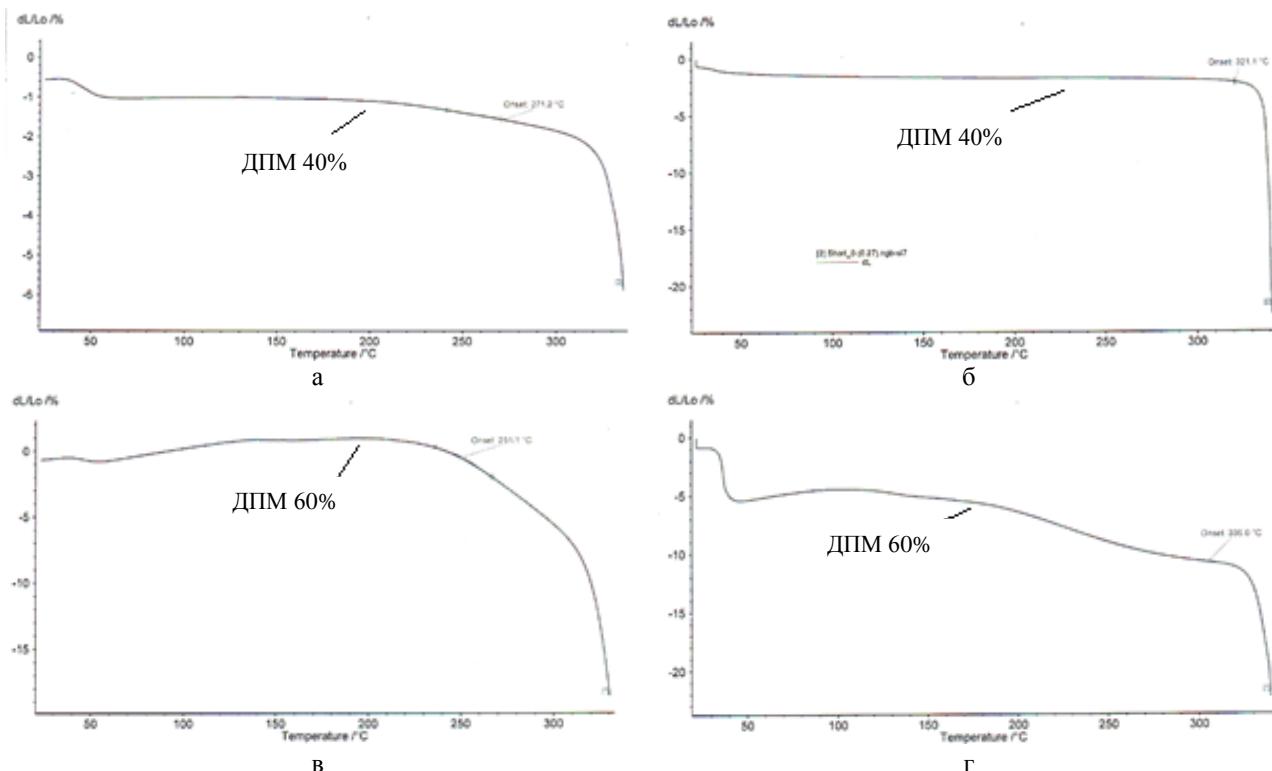


Рис. 4 – Влияние ДПМ и ПНЭИ на термомеханические характеристики УНК: а) и в) без воздействия ПНЭИ: б) и г) после воздействия ПНЭИ – $W_p = 1,8 \text{ кВт}$, $P = 40 \text{ Па}$, $G_{\text{возд}} = 0,04 \text{ г/с}$, $t = 20 \text{ мин}$

Fig. 4 – Effect of PPM and LEIB on the thermomechanical characteristics of the CFC: a) and c) without the effect of LEIB; b) and d) after the effect of LEIB – $W_p = 1.8 \text{ kW}$, $P = 40 \text{ Pa}$, $G_{\text{air}} = 0.04 \text{ g/s}$, $t = 20 \text{ min}$

Таблица 3 – Влияние ПНЭИ ($W_p = 1,8 \text{ кВт}$, $P = 40 \text{ Па}$, $G_{\text{возд}} = 0,04 \text{ г/с}$, $t = 20 \text{ мин}$) на механические характеристики УНК

Table 3 – Effect of LEIB ($W_p = 1.8 \text{ kW}$, $P = 40 \text{ Pa}$, $G_{\text{air}} = 0.04 \text{ g/s}$, $t = 20 \text{ min}$) on the mechanical characteristics of the CFC

| Марка материала | $\Delta E_p, \%$ | $\Delta \sigma_p, \%$ | $\Delta E_{\text{сжат.}}, \%$ | $\Delta \sigma_{\text{сжат.}}, \%$ |
|-----------------|------------------|-----------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| CC 245 | 109 | 103 | 112 | 117 |
| CC 201 | 115 | 102 | 119 | 120 |

Проведённые исследования не только прояснили физико-химические механизмы повышения смачиваемости и адгезии УВ, УЛ и УТ после ПНЭИ, но и позволили сформулировать технологические рекомендации применения модифицированных волокнистых материалов при получении ПКМ с улучшенными механическими характеристиками. Технологический процесс модификации ПНЭИ интегрируется в существующие линии подготовки армирующих волокнистых наполнителей: требуется вакуумная камера с откачным вакуумным комплексом, ВЧ генератором, приборами мониторинга режима работы установки и контроля качества модификации материалов. В сравнении с традиционными жидкофазными методами активации поверхности волокнистых материалов обработка ПНЭИ не требует агрессивных реагентов, снижает экологические риски и упрощает утилизацию отходов, при этом обеспечивает высокую воспроизводимость за счёт точного контроля параметров процесса.

Заключение

Плазменная модификация углеродных волокон, лент и тканей потоком низкоэнергетических ионов — эффективный и технологичный способ управления свойствами поверхностью армирующих наполнителей ПКМ. Показано, что за счёт сочетания микрорельефа («механические замки») и функциональных групп на поверхности улучшаются смачиваемость и межфазная адгезия волокна с полимерной матрицей, что приводит к улучшению механических характеристик композитов. Установлено, что применение ПНЭИ позволяет регулировать долю полимерной матрицы в композиционном материале благодаря усилению межфазного взаимодействия волокнистого наполнителя со связующим. Содержание матрицы в ПКМ может быть снижено с 60% до 40% без ухудшения механических характеристик, при этом возрастает критическая температура начала деформации композита.

Внедрение ПНЭИ в технологический процесс подготовки применения волокнистых армирующих материалов в ПКМ возможно без существенных капитальных вложений и с экологическими преимуществами по сравнению с химической модификацией. В совокупности, полученные результаты расширяют представления о взаимодействии потока низкоэнергетических ионов с углеродными наполнителями и

открывают практические пути повышения эффективности ПКМ для аэрокосмической, автомобильной и энергетической отраслей.

Литература

- 1.M. Ashir, A. Nocke, C. Cherif. *J. Ind. Text.*, **48**, 6, 1081–1096 (2019), DOI: 10.1177/1528083718757523.
- 2.H.S. Ashrith, T.P. Jeevan, J. Xu. *J. Compos. Sci.*, **7**, 6, Article 252 (2023). DOI: 10.3390/jcs7060252.
- 3.Z. Zhao, B. Li, P. Ma. *Compos. Struct.*, **303**, Article 116350 (2023). DOI: 10.1016/j.compstruct.2022.116350.
- 4.K.K. Mahato, K. Dutta, B.C. Ray. *J. Polym. Environ.*, **26**, 3, 1024–1050 (2018). DOI: 10.1007/s10924-017-1001-x.
- 5.R. Phiri, S.M. Rangappa, S. Siengchin, O.P. Oladijo, T. Ozbakkaloglu. *Heliyon*, **10**, 21, Article e39661 (2024). DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e39661.
- 6.A.R. Ramachandran, S. Mavinkere Rangappa, V. Kushvaha, A. Khan, S. Seingchin, H.N. Dhakal, *Macromol. Rapid Commun.*, **43**, 17, Article 2100862 (2022) DOI: 10.1002/marc.202100862.
- 7.Л.А. Зенитова, И.П. Ершов. *Вестник СПГУТД*, 3, 68–71 (2016).
- 8.И.Ш. Абдуллин, И.К. Некрасов, Ф.Р. Сагитова. *Перспективные материалы*, 5, 80–88 (2025). DOI: 10.30791/1028-978X-2025-5-80-88.
- 9.R.A. Jelil. *J. Mater. Sci.*, **50**, 18, 5913–5943 (2015). DOI: 0.1007/s10853-015-9152-4.
10. C. Fang, Y. Zhou, L Jia, R. Yan. *Polym. Compos.*, **43**, 8, 4866–4883 (2022). DOI: 10.1002/pc.26870.
11. И.К. Некрасов, Ф.Р. Сагитова, Ф.С. Шарифуллин. *Х Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии* (Иваново, Россия, 9-13 сентября 2024 г.), Ивановский гос. химико-технологический ун-т, Иваново, 2024. С.71.
12. Ф.Р. Сагитова, И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, И.К. Некрасов. IV Международная конференция «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур» (Казань, Россия, 6-9 декабря 2023 г.), Бук, Казань, 2023, 60-63.
13. D. Ozkan, M.S. Gok, A.C.Karaoglanli. *Engineering Design Applications III. Advanced Structured Materials*, **124**, 235–253 (2020). DOI: 10.1007/978-3-030-39062-4_20.
14. M.A.Karataş, H.A Gökkaya. *DEFTECH*, **14**, 4, 318–326 (2018). DOI: 10.1016/j.dte.2018.02.001.
15. L. Liu, C. Jia, J. He, F. Zhao, D. Fan, L. Xing, Y. Huang. *Compos. Sci. Technol.*, **121**, 56-72 (2015). DOI: 10.1016/j.compscitech.2015.08.002.
16. B.B. Кудинов, Н.В. Корнеева, И.К. Крылов. *Влияние компонентов на свойства полимерных композиционных*

© **Ф. Р. Сагитова** – к.х.н., вед. инженер кафедры Плазмохимические технологии наноматериалов и покрытий (ПТНиП), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, farida_sagitova@mail.ru; **Ф. С. Шарифуллин** – д.т.н., профессор кафедры ПТНиП, КНИТУ, sharifullin80@mail.ru.

© **F. R. Sagitova** – PhD (Chemical Sci.), Leading Engineer, Department of Plasma-chemical Technologies of Nanomaterials and Coatings (PTNC), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, farida_sagitova@mail.ru; **F. S. Sharifullin** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Department of PTNC, KNRTU, sharifullin80@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 05.08.25.
Дата принятия рукописи в печать – 22.08.25.

материалов: монография-справочник. Наука, Москва, 2021. 134 с.

References

- 1.M. Ashir, A. Nocke, C. Cherif. *J. Ind. Text.*, **48**, 6, 1081–1096 (2019), DOI: 10.1177/1528083718757523.
- 2.H.S. Ashrith, T.P. Jeevan, J. Xu. *J. Compos. Sci.*, **7**, 6, Article 252 (2023). DOI: 10.3390/jcs7060252.
- 3.Z. Zhao, B. Li, P. Ma. *Compos. Struct.*, **303**, Article 116350 (2023). DOI: 10.1016/j.compstruct.2022.116350.
- 4.K.K. Mahato, K. Dutta, B.C. Ray. *J. Polym. Environ.*, **26**, 3, 1024–1050 (2018). DOI: 10.1007/s10924-017-1001-x.
- 5.R. Phiri, S.M. Rangappa, S. Siengchin, O.P. Oladijo, T. Ozbakkaloglu. *Heliyon*, **10**, 21, Article e39661 (2024). DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e39661.
- 6.A.R. Ramachandran, S. Mavinkere Rangappa, V. Kushvaha, A. Khan, S. Seingchin, H.N. Dhakal, *Macromol. Rapid Commun.*, **43**, 17, Article 2100862 (2022) DOI: 10.1002/marc.202100862.
- 7.L.A. Zenitova, I.P. Ershov. *Bulletin of St. Petersburg State University of Technology and Design*, 3, 68–71 (2016).
- 8.I.Sh. Abdullin, I.K. Nekrasov, F.R. Sagitova. *Perspective Materials*, **5**, 80–88 (2025). DOI: 10.30791/1028-978X-2025-5-80-88.
- 9.R.A. Jelil. *J. Mater. Sci.*, **50**, 18, 5913–5943 (2015). DOI: 0.1007/s10853-015-9152-4.
10. C. Fang, Y. Zhou, L Jia, R. Yan. *Polym. Compos.*, **43**, 8, 4866–4883 (2022). DOI: 10.1002/pc.26870.
11. I.K. Nekrasov, F.R. Sagitova, F.S. Sharifullin. *X International Symposium on Theoretical and Applied Plasma Chemistry* (Ivanovo, Russia, September 9-13, 2024), Ivanovo State. Chemical-Technological University, Ivanovo, 2024. P.71.
12. F.R. Sagitova, I.Sh. Abdullin, V.S. Zheltukhin, I.K. Nekrasov. *IV International Conference «Gas Discharge Plasma and Synthesis of Nanostructures»* (Kazan, Russia, December 6-9, 2023), Buk, Kazan, 2023, 60-63.
13. D. Ozkan, M.S. Gok, A.C.Karaoglanli. *Engineering Design Applications III. Advanced Structured Materials*, **124**, 235–253 (2020). DOI: 10.1007/978-3-030-39062-4_20.
14. M.A.Karataş, H.A Gökkaya. *DEFTECH*, **14**, 4, 318–326 (2018). DOI: 10.1016/j.dte.2018.02.001.
15. L. Liu, C. Jia, J. He, F. Zhao, D. Fan, L. Xing, Y. Huang. *Compos. Sci. Technol.*, **121**, 56-72 (2015). DOI: 10.1016/j.compscitech.2015.08.002.
16. V.V. Kudinov, N.V. Korneeva, I.K. Krylov. *Influence of components on the properties of polymer composite materials: monograph-reference book*. Nauka, Moscow, 2021. 134 p.

Зыонг Тхи Май, О. О. Сазонов, А. Р. Ибрагимова,
И. М. Давлетбаева

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДА МЕДИ(II) С N,N'-ДИЭТИЛГИДРОКСИЛАМИНОМ

Ключевые слова: координационное связывание ионами меди, электрофизические свойства.

Химическая модификация полимеров с целью придания им новых функциональных свойств остаётся одним из наиболее активно развивающихся направлений материаловедения. Особое внимание в этом контексте привлекает возможность использования переходных металлов, обладающих высокой координационной способностью, для направленного воздействия на структуру и свойства полимерных систем. Модификация макромолекул путём введения ионов металлов позволяет регулировать такие характеристики, как термостойкость, модуль упругости, проницаемость, а также электрофизические свойства. Одним из таких подходов является использование ионов меди (II) в сочетании с органическими восстановителями, способных не только стабилизировать координационный центр, но и инициировать структурные преобразования в образующейся системе. В данной работе исследовано взаимодействие хлорида меди(II) (CuCl_2) с N,N'-диэтилгидроксиламином (ДЭГА) при различных мольных соотношениях, с целью изучения механизмов образования координационных структур и их влияния на электрофизические свойства. Проведён комплекс спектральных исследований, включающий инфракрасную (ИК) и электронную спектроскопию. На основании полученных ИК-спектров показано, что при соотношении $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}] = 1:1$ происходит исчезновение полос $-\text{OH}$ -групп и появление характерных полос, указывающих на формирование нитрона. Электронные спектры демонстрируют исчезновение $d-d$ переходов, характерных для ионов $\text{Cu}(\text{II})$, что свидетельствует о восстановлении меди до $\text{Cu}(\text{I})$. Одновременно с этим установлено резкое снижение удельного объёмного электрического сопротивления продуктов взаимодействия. Минимальные значения достигаются при мольном соотношении $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}] = 1:1$, где ρ_v снижается более, чем на три порядка. Динамика изменения удельного объёмного электрического сопротивления и его стабильность во времени позволяют сделать вывод о доминировании электронного механизма переноса заряда, связанного с обменными взаимодействиями между ионами металлов в различных степенях окисления. Полученные результаты демонстрируют потенциал применения таких координационных систем в качестве активных компонентов для создания проводящих или полупроводящих полимерных материалов, обладающих повышенной функциональностью и адаптируемыми электрическими свойствами.

Duong Thi Mai, O. O. Sazonov, A. R. Ibragimova,
I. M. Davletbaeva

STUDY OF THE INTERACTION BETWEEN COPPER(II) CHLORIDE AND N,N'-DIETHYLHYDROXYAMINE

Keywords: coordination binding by copper ions, electrophysical properties.

Chemical modification of polymers to impart new functional properties remains one of the most actively developing areas of materials science. In this context, particular attention is drawn to the possibility of using transition metals with high coordination capacity for targeted action on the structure and properties of polymer systems. Modification of macromolecules by introducing metal ions allows one to regulate such characteristics as thermal stability, elastic modulus, permeability, and electrophysical properties. One such approach is the use of copper (II) ions in combination with organic reducing agents capable of not only stabilizing the coordination center, but also initiating structural transformations in the resulting system. In this paper, we studied the interaction of copper (II) chloride (CuCl_2) with N,N'-diethylhydroxylamine (DEHA) at different molar ratios in order to study the mechanisms of formation of coordination structures and their effect on electrophysical properties. A set of spectral studies was carried out, including infrared (IR) and electron spectroscopy. Based on the obtained IR spectra, it was shown that at a ratio of $[\text{CuCl}_2]:[\text{DEHA}] = 1:1$, the $-\text{OH}$ bands disappear and characteristic bands appear, indicating the formation of nitrone. The electronic spectra demonstrate the disappearance of $d-d$ transitions characteristic of $\text{Cu}(\text{II})$ ions, which indicates the reduction of copper to $\text{Cu}(\text{I})$. At the same time, a sharp decrease in the specific volume electrical resistance of the interaction products was established. The minimum values are achieved at a molar ratio of $[\text{CuCl}_2]:[\text{DEHA}] = 1:1$, where the decrease in the specific volume resistance decreases by more than three orders of magnitude. The dynamics of changes in the specific volume electrical resistance and its stability over time allow us to conclude that the electronic mechanism of charge transfer associated with exchange interactions between metal ions in various oxidation states dominates. The obtained results demonstrate the potential for using such coordination systems as active components for creating conducting or semiconducting polymeric materials with increased functionality and adaptable electrical properties.

Введение

Химическая модификация полимеров с целью придания им новых функциональных свойств остаётся одним из наиболее активно развивающихся

направлений материаловедения. Особое внимание в этом контексте привлекает возможность использования переходных металлов, обладающих высокой координационной способностью, для направленного воздействия на структуру и свойства

полимерных систем. Модификация макромолекул путём введения ионов металлов позволяет регулировать такие характеристики, как термостойкость, модуль упругости, проницаемость, а также электрофизические свойства [1].

Наибольший интерес среди полимерных объектов представляют полиуретаны (ПУ) — класс материалов, сочетающих в себе пластичность, эластичность и возможность тонкой настройки свойств за счёт варьирования состава мягких и жёстких блоков [2-4]. Введение координационно-связанных ионов металлов в структуру полиуретанов позволяет формировать физические или химические узлы сшивки, способствующие усилению межцепочечного взаимодействия и управлению надмолекулярной организацией [5-7].

Тем не менее, большинство металлоорганизованных полиуретанов, представленных в литературе, характеризуются низкой электропроводностью. Это связано с тем, что в условиях полимерной матрицы ионы металлов оказываются неподвижными, а межионные взаимодействия не обеспечивают эффективный перенос заряда. Одним из путей преодоления этой проблемы может являться использование комплексов, в которых ионы металлов находятся в разных степенях окисления и способны вступать в донорно-акцепторные взаимодействия, способствующие электронному перескоку [8].

Целью настоящей работы явилось исследование координационного взаимодействия хлорида меди(II) с N,N'-диэтилгидроксиламином (ДЭГА), определение условий, при которых формируются устойчивые металлокомплексные структуры, и установление связи между их составом, структурой и электрофизическими свойствами. Особое внимание уделено анализу ИК- и электронных спектров продуктов взаимодействия и выявлению природы наблюдаемого снижения удельного объёмного электрического сопротивления [9-16].

Экспериментальная часть

Для синтеза использовали полиокситетраметиленгликоль (ПОТМГ, полифурит, ПФ), ММ=1000 г/моль; 1,4-Бутандиол (БД); Хлорида меди(II) дигидрат ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); N,N'-диэтилгидроксиламин (ДЭГА).

Полиокситетраметиленгликоль освобождали от остаточной влаги при температуре $T=90$ °С и остаточном давлении 0,7 кПа в течение 2-х часов. Кристаллогидраты $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ обезвоживали путем нагревания в течение 48 часов в термошкафу при температуре $T=120$ °С.

Для приготовления металлокомплексной системы (МК) использовали следующие компоненты: хлорид меди(II), N,N'-диэтилгидроксиламин, при мольном соотношении 1:(0,25÷1,5). Рассчитанное количество CuCl_2 сначала растворяли в ДЭГА. Процесс вели при охлаждении. В качестве хладоагента использовали охлаждённую воду со льдом.

Исследования проводили в соответствии с методиками на следующих приборах: ИК-

спектрометр Nicolet iS20 FT-IR, спектрофотометр СФ-2000 и тераомметр Е6-13А.

Обсуждение результатов

Для установления особенностей взаимодействия CuCl_2 с N,N'-диэтилгидроксиламином (ДЭГА) были зарегистрированы ИК-спектры продуктов реакции, полученных при различном мольном соотношении реагентов. На рисунке 1 приведены ИК-спектры исходного ДЭГА и продуктов взаимодействия CuCl_2 с ДЭГА при мольных соотношениях $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}] = 1:0.25 - 1:1.5$.

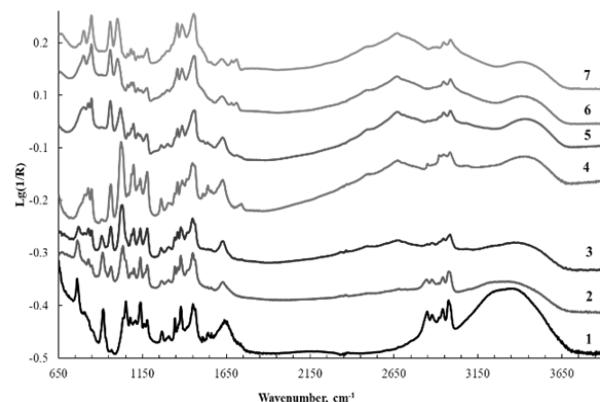


Рис. 1 – ИК-спектры ДЭГА (1) и продуктов взаимодействия CuCl_2 с ДЭГА при мольных соотношениях $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}] = 1:0.25$ (2), 1:0.5 (3), 1:0.75 (4), 1:1.0 (5), 1:1.25 (6), 1:1.5 (7)

Fig. 1 – IR spectra of DEHA (1) and products of CuCl_2 interaction with DEHA at molar ratios $[\text{CuCl}_2]:[\text{DEHA}] = 1:0.25$ (2), 1:0.5 (3), 1:0.75 (4), 1:1.0 (5), 1:1.25 (6), 1:1.5 (7)

Анализ полученных спектров показал, что для чистого ДЭГА характерны две широкие интенсивные полосы в области 3250 и 3370 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям свободной и ассоциированной $-\text{OH}$ группы. При взаимодействии с CuCl_2 указанные полосы исчезают, а уже при соотношении 1:0.5 появляется новая полоса при 3450 cm^{-1} с меньшей интенсивностью. По мере увеличения доли меди появляются полосы поглощения в области 2500 и 2700 cm^{-1} , что может свидетельствовать о формировании жёстких структур с фрагментом нитрона ($-\text{CH}=\text{N}\rightarrow\text{O}$), как результат окислительно-восстановительного процесса.

Начиная с соотношения 1:1, интенсивность новых полос стабилизируется, а в области 650 cm^{-1} появляется отчётливый фрагмент новый полосы (правый склон), соответствующий координационно связанным ионам меди. Это указывает на завершённость координационного взаимодействия при эквимольных соотношениях.

Для подтверждения восстановления меди(II) до меди(I) были зарегистрированы электронные спектры CuCl_2 и продуктов его взаимодействия с ДЭГА. Как видно из рисунка 2, раствор CuCl_2 в ацетоне проявляет характерное поглощение в области 480 нм и широкую полосу около 900 нм, типичные для d-d переходов Cu(II).

В случае взаимодействия CuCl_2 с ДЭГА при мольном соотношении 1:1 спектр в видимой области практически исчезает, что соответствует переходу меди в одновалентное состояние (Cu(I)), не обладающее разрешёнными d-d переходами. Это подтверждает факт восстановления Cu(II) в ходе реакции с ДЭГА и образование стабильного нитрон-содержащего комплекса.

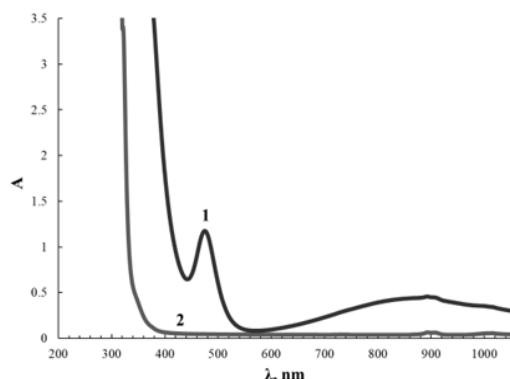


Рис. 2 – Электронные спектры раствора CuCl_2 (1) и продукта его взаимодействия с ДЭГА при мольном соотношении 1:1 (2) в ацетоне

Fig. 2 – Electronic spectra of CuCl_2 solution (1) and the product of its interaction with DEHA at a molar ratio of 1:1 (2) in acetone

Измерения удельного объёмного электрического сопротивления (ρ_v) показали его резкое снижение при увеличении содержания меди в системе CuCl_2 –ДЭГА. В таблице 1 представлены значения удельного объёмного электрического сопротивления для продуктов взаимодействия CuCl_2 с ДЭГА, полученных при различном мольном соотношении $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]$.

Таблица 1 - Удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_v) для системы CuCl_2 –ДЭГА от мольного соотношения $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]$

Table 1 - Specific volume electrical resistance (ρ_v) for the CuCl_2 –DEHA system from the molar ratio $[\text{CuCl}_2]:[\text{DEHA}]$

| Мольное соотношение $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]$ | ρ_v (Ом·см) |
|---|------------------|
| 0 | $5,7 \cdot 10^5$ |
| 0,25 | $4,4 \cdot 10^4$ |
| 0,5 | $3,8 \cdot 10^3$ |
| 0,75 | $2,9 \cdot 10^2$ |
| 1 | $2,7 \cdot 10^2$ |
| 1,25 | $2,6 \cdot 10^2$ |
| 1,5 | $2,3 \cdot 10^2$ |

При увеличении доли меди от 0 до 1 наблюдается аддитивное снижение ρ_v на три порядка, с минимальными значениями при $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}] = 1:1$. Дальнейшее повышение содержания CuCl_2 до 1.5 не оказывает значительного влияния на значения ρ_v . Длительная стабильность измеренного сопротивления позволяет исключить ионную природу проводимости. Таким образом, перенос

заряда, вероятно, осуществляется по донорно-акцепторному механизму между ионами переходных металлов, находящихся в различных степенях окисления.

Выводы

Установлено, что взаимодействие хлорида меди(II) с $\text{N,N}'$ -диэтилгидроксиламином (ДЭГА) протекает с образованием координационных соединений, сопровождающимся восстановлением ионов меди(II) до меди(I). При мольном соотношении $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}] = 1:1$ достигается максимальная степень структурных изменений. Электронные спектры подтверждают переход Cu(II) в Cu(I) , что проявляется в исчезновении характерных полос поглощения в видимой области спектра. Установлено, что в интервале мольного соотношения $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]$ от 0 до 1:1 происходит резкое снижение ρ_v более чем на три порядка. Полученные результаты могут быть использованы для направленного синтеза координационно-модифицированных полимеров с контролируемыми электрофизическими характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ грант № 25-23-00003

Литература

1. I. M. Davletbaeva, P. A. Kirpichnikov, A. P. Rakhmatullina, *Macromolecular Symposia*, 10, 87–90 (1996).
2. I. M. Davletbaeva, et al., *Polymer Science Series B*, 59(1), 57–67 (2017).
3. I. M. Davletbaeva, et al., *Polymer Science Series A*, 48(6), 612–617 (2006).
4. R. S. Davletbaev, et al., *Russian Journal of Applied Chemistry*, 87(7), 861–866 (2014).
5. W.-C. Gao, W. Wu, C.-Z. Chen, H. Zhao, Y. Liu, Q. Li, C.-X. Huang, G.-H. Hu, S.-F. Wang, D. Shi, Q.-C. Zhang, *ACS Applied Materials & Interfaces*, —, 1874 (2021).
6. M. M. Mirhosseini, V. Haddadi-Asl, I. S. Jouibari, *Materials Research Express*, 6, 065314 (2019).
7. A. Reghunadhan, J. Datta, N. Kalarikkal, S. Thomas, *Polymer*, 117, 96 (2017).
8. Z. Shen, L. Zheng, C. Li, G. Liu, Y. Xiao, S. Wu, J. Liu, B. Zhang, *Polymer*, 175, 186–194 (2019).
9. Q. Qu, H. Wang, J. He, T. Qin, Y. Da, X. Tian, *Soft Matter*, 16, 9128–9139 (2020).
10. C. Tantisuwanno, T. Jain, Y.-M. Tseng, A. Joy, *Macromolecules*, 57, 4448–4459 (2024).
11. R. Ma, Y. Wang, H. Huang, X. Zhao, X. Li, L. Zhang, Y. Gao, *Macromolecules*, 57, 4484–4494 (2024).
12. G. A. Zapata-Catzin, M. Bonilla-Hernández, R. F. Vargas-Coronado, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 29, 161 (2018).
13. G. You, J. Wang, C. Wang, X. Zhou, X. Zhou, L. Liu, *Materials Research Express*, 6, 095301 (2019).
14. X.-X. Jian, Y.-W. Hu, Q.-L. Zheng, *Journal of Polymer Engineering*, 37, 169 (2017).
15. F. Dong, S. Maganty, S. J. Meschter, S. Nozaki, T. Ohshima, T. Makino, J. Cho, *Polymer Degradation and Stability*, 141, 45–53 (2007).
16. D. Hermida-Merino, B. O'Driscoll, L. R. Hart, P. J. Harris, H. M. Colquhoun, A. T. Slark, C. Prisacariu, I. W. Hamley, W. Hayes, *Polymer Chemistry*, 9, 3406–3414 (2018).

References

1. I. M. Davletbaeva, P. A. Kirpichnikov, A. P. Rakhmatullina, *Macromolecular Symposia*, 10, 87–90 (1996).
2. I. M. Davletbaeva, et al., *Polymer Science Series B*, 59(1), 57–67 (2017).
3. I. M. Davletbaeva, et al., *Polymer Science Series A*, 48(6), 612–617 (2006).
4. R. S. Davletbaev, et al., *Russian Journal of Applied Chemistry*, 87(7), 861–866 (2014).
5. W.-C. Gao, W. Wu, C.-Z. Chen, H. Zhao, Y. Liu, Q. Li, C.-X. Huang, G.-H. Hu, S.-F. Wang, D. Shi, Q.-C. Zhang, *ACS Applied Materials & Interfaces*, —, 1874 (2021).
6. M. M. Mirhosseini, V. Haddadi-Asl, I. S. Jouibari, *Materials Research Express*, 6, 065314 (2019).
7. A. Reghunadhan, J. Datta, N. Kalarikkal, S. Thomas, *Polymer*, 117, 96 (2017).
8. Z. Shen, L. Zheng, C. Li, G. Liu, Y. Xiao, S. Wu, J. Liu, B. Zhang, *Polymer*, 175, 186–194 (2019).
9. Q. Qu, H. Wang, J. He, T. Qin, Y. Da, X. Tian, *Soft Matter*, 16, 9128–9139 (2020).
10. C. Tantisuwanne, T. Jain, Y.-M. Tseng, A. Joy, *Macromolecules*, 57, 4448–4459 (2024).
11. R. Ma, Y. Wang, H. Huang, X. Zhao, X. Li, L. Zhang, Y. Gao, *Macromolecules*, 57, 4484–4494 (2024).
12. G. A. Zapata-Catzin, M. Bonilla-Hernández, R. F. Vargas-Coronado, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 29, 161 (2018).
13. G. You, J. Wang, C. Wang, X. Zhou, X. Zhou, L. Liu, *Materials Research Express*, 6, 095301 (2019).
14. X.-X. Jian, Y.-W. Hu, Q.-L. Zheng, *Journal of Polymer Engineering*, 37, 169 (2017).
15. F. Dong, S. Maganty, S. J. Meschter, S. Nozaki, T. Ohshima, T. Makino, J. Cho, *Polymer Degradation and Stability*, 141, 45–53 (2007).
16. D. Hermida-Merino, B. O'Driscoll, L. R. Hart, P. J. Harris, H. M. Colquhoun, A. T. Slark, C. Prisacariu, I. W. Hamley, W. Hayes, *Polymer Chemistry*, 9, 3406–3414 (2018).

© **Дюонг Тхи Май** – аспирант кафедры Технологии синтетического каучука (ТСК), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия; **О. О. Сазонов** – доцент кафедры ТСК, КНИТУ, sazonov.oleg1995@yandex.ru; **А. Р. Ибрагимова** – аспирант кафедры ТСК, КНИТУ, alisa_d17@mail.ru; **И. М. Давлетбаева** – профессор кафедры ТСК, КНИТУ, davletbaeva09@mail.ru

© **Duong Thi Mai** – PhD-student at the Department of Synthetic Rubber Technology (SRT), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia; **О. О. Сазонов** – Associate Professor of the SRT department, KNRTU, sazonov.oleg1995@yandex.ru; **А. Р. Ибрагимова** – PhD-student at the SRT department, KNRTU, alisa_d17@mail.ru; **И. М. Давлетбаева** – Professor of the SRT department, KNRTU, davletbaeva09@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 03.06.25.

Дата принятия рукописи в печать – 11.07.25.

М. И. Кондратьева, Б. Р. Вагапов, Е. А. Емельяновичева,
Н. А. Соколов, А. И. Абдрахманова

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ СБС-330Л, СБС Л30-01А И ДСТ Р30-00 С ПЛАСТИФИКАТОРАМИ В РАЗЛИЧНЫХ СООТНОШЕНИЯХ

Ключевые слова: термоэластопласт СБС, пластификатор, модификация, совместимость.

В работе представлены результаты комплексного исследования совместимости термоэластопластов СБС-330Л, СБС Л30-01А и ДСТ Р30-00 с пластификаторами ЭНМА, ПН-6К и МПБ-3 в соотношениях от 90:10 до 70:30 для модификации дорожных битумов. Установлено, что полимер СБС-330Л демонстрирует наилучшую совместимость, образуя однородные смеси со всеми пластификаторами, кроме МПБ-3 при соотношении 70:30, где наблюдается недостаток пластифицирующего действия. Для СБС Л30-01А и ДСТ Р30-00 оптимальные результаты получены с ПН-6К и ЭНМА при соотношениях 90:10 и 80:20, тогда как при 70:30 отмечается неполное растворение полимера. МПБ-3 показал низкую эффективность со всеми исследуемыми полимерами из-за особенностей химического состава, включающего соли органических кислот. Анализ результатов позволил выявить ключевые факторы, влияющие на совместимость: содержание ароматических компонентов в пластификаторе, его растворяющая способность и вязкостные характеристики при различных соотношениях компонентов. Особое внимание уделено объяснению механизмов несовместимости, связанных с недостатком активных ароматических фракций и присутствием полярных соединений у пластификаторов. На основании экспериментальных данных разработаны практические рекомендации по составу модифицирующих добавок. Наиболее перспективными признаны композиции на основе СБС-330Л с ПН-6К или ЭНМА в соотношениях 80:20-90:10, обеспечивающие стабильность систем и улучшенные эксплуатационные характеристики полимерно-битумных вяжущих. Результаты исследования имеют важное значение для разработки эффективных модификаторов битума, способствующих повышению качества и долговечности дорожных покрытий. Полученные данные открывают новые возможности для оптимизации составов строительных материалов с учетом требований современных стандартов.

М. И. Кондрат'ева, Б. Р. Вагапов, Е. А. Емельяновичева,
Н. А. Соколов, А. И. Абдрахманова

DETERMINATION OF THE COMPATIBILITY OF SBS-330L, SBS L30-01A AND DST R30-00 POLYMERS WITH PLASTICIZERS IN VARIOUS RATIOS

Keywords: SBS thermoplastic elastomer, plasticizer, modification, compatibility.

The paper presents the results of a comprehensive study of the compatibility of thermoplastic elastomers (SBS-330L, SBS L30-01A, and DST R30-00) with plasticizers (ENMA, PN-6K, and MPB-3) in ratios ranging from 90:10 to 70:30 for the modification of road bitumen. It was found that the SBS-330L polymer demonstrates the best compatibility, forming homogeneous mixtures with all plasticizers except MPB-3 at a ratio of 70:30, where a lack of plasticizing action is observed. For SBS L30-01A and DST R30-00, optimal results were obtained with PN-6K and ENMA at ratios of 90:10 and 80:20, while at 70:30, incomplete dissolution of the polymer was observed. MPB-3 showed low efficiency with all the polymers studied due to the peculiarities of its chemical composition, which includes organic acid salts. Analysis of the results revealed key factors affecting compatibility: the content of aromatic components in the plasticizer, its dissolving ability, and viscosity characteristics at different component ratios. Particular attention was paid to explaining the mechanisms of incompatibility associated with the lack of active aromatic fractions and the presence of polar compounds in plasticizers. Based on experimental data, practical recommendations were developed for the composition of modifying additives. The most promising compositions are those based on SBS-330L with PN-6K or ENMA in ratios of 80:20-90:10, which ensure the stability of the systems and improved performance characteristics of polymer-bitumen binders. The research results are important for the development of effective bitumen modifiers that contribute to improving the quality and durability of road surfaces. The data obtained open up new opportunities for optimizing the composition of building materials in accordance with modern standards.

Введение

Современное развитие транспортной инфраструктуры требует применения высококачественных материалов, способных обеспечить длительный срок службы дорожных покрытий. В связи с этим особый интерес представляют научные разработки, направленные на исследование модифицирующих компонентов для битума, включая полимерные и пластифицирующие добавки [1–3]. Их использование позволяет существенно улучшить эксплуатационные характеристики и структурную целостность вяжущих.

Анализ источников по данной тематике показывает, что для модификации базовых битумов могут применяться как отдельные добавки, так и их комбинации [4–6]. Однако при совместном введении нескольких модификаторов крайне важно учитывать степень их взаимодействия не только с основным материалом, но и между собой [7]. Игнорирование этого аспекта может привести к существенному снижению эффективности всего процесса модификации [8,9]. Данное обстоятельство подтверждает важность продолжающихся исследований по подбору оптимальных составов и оценке их комплексного воздействия, начатых еще в прошлом столетии.

В последние годы отмечается значительное увеличение использования полимерных модификаторов при производстве дорожных полимерно-битумных вяжущих (ПБВ). Такой тренд обусловлен необходимостью повышения долговечности покрытий в условиях постоянно растущей транспортной нагрузки [10]. Среди различных полимерных добавок наибольшее распространение получил стирол-бутадиеновый термоэластопласт, демонстрирующий высокую эффективность при создании полимерно-битумных композиций. Также применяются и другие полимерные соединения, включая бутадиен-стирольные каучуки, этиленвинилацетатные сополимеры и полиолефины [11,12].

Важнейшей задачей при производстве модифицированных битумов является обеспечение стабильности системы при хранении, что осложняется различиями в физико-химических параметрах компонентов. Для решения этой проблемы в состав вводят специальные пластифицирующие агенты [13]. Экспериментальные данные свидетельствуют, что их применение способствует:

- достижению равномерного распределения полимерной фазы;
- повышению подвижности макромолекулярных цепей;
- оптимизации энергетических характеристик системы [14,15].

Грамотный подбор количества пластификатора дает возможность регулировать температурные характеристики конечного продукта, что особенно важно для районов с экстремальными климатическими условиями. Параллельное увеличение содержания полимерного компонента позволяет улучшить высокотемпературные свойства. Кроме того, применение пластификаторов способствует:

- сокращению времени производства **полимерно-битумных вяжущих**;
- снижению температурного режима приготовления ПБВ на всех стадиях процесса (до 160–170°C);
- повышению эффективности действия полимерных добавок [16].

Особое значение при формировании качественного полимерно-битумного материала имеет степень совместимости между полимером и пластификатором, которая непосредственно определяет механические и эксплуатационные характеристики готового продукта [17,18].

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования выбраны следующие полимерные добавки:

- СБС-330Л ТУ 20.17.10-214-05766801-2020 – термоэластопласт линейный бутадиен-стирольный производства ПАО «Нижнекамскнефтехим» – продукт блоксополимеризации стирола и бутадиена в растворе углеводородов в присутствии литийорганического катализатора;
- СБС Л30-01А ТУ 2294-018-00148889-2013 – термоэластопласт линейный бутадиен-стирольный

производства АО «Воронежсинтезкаучук» – продукт блоксополимеризации стирола и бутадиена в растворе углеводородов в присутствии литийорганического катализатора, опудрен стеаратом кальция или диоксидом кремния;

- ДСТ Р 30-00 ТУ 38.103267-99 – термоэластопласт разветвленный бутадиен-стирольный производства АО «Воронежсинтезкаучук» – продукт блоксополимеризации стирола и бутадиена в растворе углеводородов в присутствии литийорганического катализатора, опудрен стеаратом кальция или диоксидом кремния.

В качестве пластификаторов выбраны остаточные продукты селективной очистки масел производства АО «Газпромнефть – Московский НПЗ»:

- экстракт нефтяной марки А (ЭНМА) СТО 84035624-025-2015 – продукт селективной очистки дистиллятных и остаточных масляных фракций;
- экстракт остаточный селективной очистки (ПН-6К) СТО 84035624-024-2009 – концентрат ароматических углеводородов, получаемый компаундированием экстрактов селективной (фенольной) очистки масляных фракций нефти;
- масло пластификатор МПБ-3 ТУ 02543-042-70351853-2008 – смесь ароматической нефтяной основы с натриевыми и кальциевыми солями нафтеновых кислот и сульфокислот (мыл).

• Для приготовления полимерно-битумной композиции и модифицирующей добавки, представляющей собой концентрат добавок в пластификаторе, необходимо следующее оборудование:

- металлическая ёмкость;
- лабораторный сушильный шкаф;
- нагревательная плитка с контактным термометром;
- мешалка с пропеллерной (3 лопасти) или турбинной – насадкой с цифровым дисплеем регулировкой количества оборотов в минуту;
- стеклянная палочка.

Приготовление смесей концентратов начинается с отбора необходимого расчетного количества пластификатора в металлическую ёмкость (банку), в которую добавляется определенное количество выбранного термоэластопласта. Концентраты готовились при следующих соотношениях пластификатор : полимер 90:10, 80:20 и 70:30. Затем данный состав нагревают до температуры 90–100°C при периодическом помешивании на верхнеприводной мешалке на 250–300 об/мин во избежание локальных перегревов. После достижения данной температуры увеличивается нагрев до 170–175°C, увеличивается количество оборотов до 650–700 об/мин. Образец перемешивается в течении 1,5–2 часов. Однородное состояние полученного состава проверяется визуально стеклянной палочкой на бумаге.

Однородность полученного концентрата оценивалась по ГОСТ Р 52056-2003 пункт 6.1. Для визуальной оценки однородности структуры полученного концентрата использовали стеклянную палочку, с помощью которой набирали из банки полученный исследуемый образец и тонким слоем наносили его на

лист бумаги. Вывод о гомогенности структуры основывался по отсутствию отдельных частиц, сгустков и комков полимера на оставленном слое. На основании гомогенности структуры производилась оценка совместимости выбранных полимеров с пластификаторами.

Экспериментальная часть

Оценка совместимости полимеров марок СБС-330Л, СБС Л 30-01А и ДСТ Р 30-00 с каждым из пластификаторов – ПН-6К, МПБ-3 и ЭНМА – в различных соотношениях представлена в таблицах 1–3 для каждого термоэластопласта соответственно.

Таблица 1 – Оценка совместимости пластификаторов с полимером марки СБС-330Л

Table 1 – Assessment of plasticizer compatibility with SBS-330L polymer

| Наименование пластификатора и полимера | Соотношение пластификатор: полимер | Результат оценки |
|--|------------------------------------|--|
| МПБ-3+СБС-330Л | 90:10 | Однородно |
| | 80:20 | Однородно |
| | 70:30 | Визуально – недостаток пластификатора для растворения/набухания полимера |
| ПН-6К+СБС-330Л | 90:10 | Однородно |
| | 80:20 | Однородно |
| | 70:30 | Однородно |
| ЭНМА+СБС-330Л | 90:10 | Однородно |
| | 80:20 | Однородно |
| | 70:30 | Однородно |

Из результатов оценки совместимости термоэластопласта марки СБС-330Л с пластификаторами (таблица 1) следует, что для образцов с соотношением пластификатор : полимер 90:10 и 80:20 наблюдается однородность состава. Данные образцы могут быть использованы для дальнейшей модификации ими битума.

При совмещении полимера с пластификаторами в соотношении пластификатор : полимер 70:30 у всех образцов, кроме состава с МПБ-3, наблюдается однородность состава. Неоднородность концентрата с МПБ-3 может быть обусловлена недостаточным содержанием пластификатора, необходимого для изменения конформации макромолекул термоэластопласта, набухания частиц СБС и их частичного растворения в среде пластификатора. Дополнительно на структуру образцов мог повлиять химический состав самого пластификатора. Поскольку МПБ-3 представляет собой смесь ароматической нефтяной основы с натриевыми и кальциевыми солями нафтеновых и сульфокислот, при увеличении содержания термоэластопласта в системе может возникать дефицит ароматической основы пластификатора, необходимой для эффективного совмещения с термоэластопластом, особенно с его стирольной фазой.

Таблица 2 – Оценка совместимости пластификаторов с полимером марки СБС Л30-01А

Table 2 – Assessment of plasticizer compatibility with SBS L30-01A polymer

| Наименование пластификатора и полимера | Соотношение пластификатор: полимер | Результат оценки |
|--|------------------------------------|--|
| МПБ-3+СБС Л30-01А | 90:10 | Неоднородно, с отдельными частицами полимера |
| | 80:20 | Недостаток пластификатора для растворения/набухания полимера |
| | 70:30 | Недостаток пластификатора для растворения/набухания полимера |
| ПН-6К+СБС Л30-01А | 90:10 | Однородно |
| | 80:20 | Однородно |
| | 70:30 | Неоднородно, с отдельными частицами полимера |
| ЭНМА+СБС Л30-01А | 90:10 | Однородно |
| | 80:20 | Однородно |
| | 70:30 | Неоднородно, с отдельными частицами полимера |

Из результатов оценки совместимости (таблица 2) термоэластопласта марки СБС Л30-01А с пластификаторами ПН-6К и ЭНМА следует, что для образцов с соотношением пластификатор : полимер 90:10 и 80:20 наблюдается однородность состава. Это может быть обусловлено схожей природой обеих пластификаторов. Данные образцы могут быть использованы для дальнейшей модификации ими битума.

Для образцов с пластификаторами ПН-6К и ЭНМА при соотношении пластификатор : полимер 70:30 отмечается неоднородность. Это может быть обусловлено большим количеством термоэластопласта более крупного гранулометрического состава, который делает концентрат более вязким, что затрудняет его перемешивание при заданной температуре.

Пластификатор марки МПБ-3 не совместим с данным полимером, так как не образовал однородных составов при заданных соотношениях. Несовместимость может быть обусловлена избытком солей органических кислот, присутствующих как в составе полимера, так и в пластификаторе, что затрудняет растворение полимера.

Из результатов оценки совместимости (таблица 3) термоэластопласта марки ДСТ Р30-00 с пластификаторами ПН-6К и ЭНМА следует, что для образцов с соотношением пластификатор : полимер 90:10 и 80:20 наблюдается однородность состава. Данные образцы могут быть использованы для дальнейшей модификации ими битума.

Таблица 3 – Оценка совместимости пластификаторов с полимером марки ДСТ Р30-00**Table 3 – Assessment of plasticizer compatibility with DST R30-00 polymer**

| Наименование пластификатора и полимера | Соотношение пластификатор: полимер | Результат оценки |
|--|------------------------------------|--|
| МПБ-3+ ДСТ Р30-00 | 90:10 | Неоднородно, с отдельными частицами полимера |
| | 80:20 | Неоднородно, с отдельными частицами полимера |
| | 70:30 | Недостаток пластификатора для растворения/набухания полимера |
| ПН-6К+ ДСТ Р30-00 | 90:10 | Однородно |
| | 80:20 | Однородно |
| | 70:30 | Визуально – недостаток пластификатора для растворения/набухания полимера |
| ЭНМА+ ДСТ Р30-00 | 90:10 | Однородно |
| | 80:20 | Однородно |
| | 70:30 | Визуально – недостаток пластификатора для растворения/набухания полимера |

Для образцов с соотношением пластификатор (ПН-6К, ЭНМА) : полимер 70:30 визуально наблюдается неоднородность, которая, как и в случае с полимером СБС Л30-01А, может быть обусловлена гранулометрическим составом термоэластопласта.

Обсуждение результатов

Из результатов эксперимента можно выделить несколько ключевых аспектов, определяющих совместимость различных термоэластопластов с пластификаторами.

Анализ экспериментальных данных показал, что ключевым фактором, определяющим степень совместимости полимерных модификаторов с битумной основой, является химический состав используемых пластификаторов. Пластификаторы представляют собой побочный продукт переработки углеводородного сырья, содержащий сложную и вариативную смесь компонентов. Его химический состав нестабилен, может существенно отличаться от партии к партии и не подлежит точной идентификации в рамках данной работы. Описание продуктов исходя из нормативных документов приведено в разделе «Объекты и методы исследования». Наибольшее влияние оказывает содержание ароматических углеводородов, в частности моно- и бициклических соединений, которые обеспечивают эффективное растворение и набухание полимерных частиц. Именно этот параметр

стал определяющим при объяснении совместимости полимеров с пластификатором МПБ-3, который продемонстрировал наихудшие показатели совместимости со всеми тестируемыми термоэластопластами. Это явление можно объяснить значительно меньшим количеством ароматических фракций по сравнению с ПН-6К и ЭНМА за счёт присутствия в его составе натриевых и кальциевых солей органических кислот, что создает дополнительные ограничения для процессов растворения полимеров.

Полимеры СБС Л30-01А и ДСТ Р30-00, несмотря на различия в структуре (линейная и разветвленная, соответственно), демонстрируют схожие характеристики совместимости с пластификаторами ПН-6К и ЭНМА. Оба полимера образуют однородные структуры при соотношении пластификатор : полимер 90:10 и 80:20, что свидетельствует о высокой совместимости с этими пластификаторами. При этом, несмотря на схожие результаты по совместимости с ПН-6К и ЭНМА для полимеров СБС Л30-01А и ДСТ Р30-00, полимер СБС 330Л показал наилучшие результаты среди исследуемых термоэластопластов. Почти все образцы с этим полимером, независимо от соотношения пластификатор : полимер, образуют однородные структуры, что делает СБС 330Л наиболее подходящим полимером для модификации дорожных битумов.

Таким образом, для эффективной модификации битума рекомендуется использовать полимер СБС 330Л в сочетании с пластификаторами ПН-6К или ЭНМА в соотношении 90:10 или 80:20, что обеспечит стабильные и однородные составы.

Литература

1. A. Kataware, D. Singh, *Construction and Building Materials*, **146**, 436-444 (2017). DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.043.
2. Т.С. Худякова, А.Ф. Масюк, В.В. Калинин, *Дорожная техника*, **5**, 43-51 (2003).
3. А.С. Крыгина, Л.Ф. Соловьева, Б.Р. Вагапов, Е.А. Емельяновичева, *Материалы 12-й Международной научно-технической конференции Техника и Технологии нефтехимического и нефтегазового производства* (Омск, Россия, Февраль 16-19, 2022). Редколлегия: В.А. Лихолобов [и др.]. Омск, 2022. С. 42-43.
4. R. Galeev, R. Nizamov, L. Abdurakhmanova, V. Khozin, *IOP conference series: Materials Science and Engineering* (Kazan, Russia, April 29, 2020). IOP Science. Kazan, 2020. Volume 890. P. 012111. DOI: 10.1088/1757-899X/890/1/012111.
5. А.С. Крыгина, М.И. Кондратьева, Е.А. Емельяновичева, *Всероссийская научная конференция с международным участием молодых ученых и специалистов* (Казань, Россия, Март 21-22, 2023). Казанский национальный исследовательский технологический университет. Казань, 2023. С. 648-650.
6. М.О. Калинина, *IV Международная научно-практическая конференция* (Пенза, Россия, Декабрь 17, 2016). Наука и Просвещение, Пенза, 2016. С. 19-22.
7. А.В. Сапов, А.Н. Зимухов, В.П. Ярцев, *Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского*, **2**, 64, 180-186 (2017). DOI: 10.17277/voprosy.2017.02.pp.180-186.
8. П.М. Тюкилина, А.А. Гуреев, *Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность. Обзорная информация. Серия: Нефтехимия*, **2**, 12-16 (2018).
9. А. Khaibullina, B. Vagapov, I. Galimullin, I. Mukhamatdinov, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*: 9 (Ка-

- zan, Russia, September 30 – October 03, 2019). Institute of Physics Publishing. Kazan, 2020. Volume 516. P. 012040. DOI: 10.1088/1755-1315/516/1/012040.
10. М.И. Кондратьева, В.В. Бронская, Е.А. Емельяновичева, А.В. Шипин, Д.В. Башкиров, Т.В. Игнашина, *Современные научно-исследовательские технологии*, 12, 48-54 (2024). DOI: <https://doi.org/10.17513/snt.40243>.
11. А.И. Абдуллин, Т.Ф. Ганиева, М.Р. Идрисов, Е.А. Емельяновичева, *Битумные вязкие материалы: учебное пособие*. Проспект Науки, СПб, 2017. 208 с.
12. М. Vysotskaya, D. Litovchenko, A. Shiryaev, M. Lashin, *E3S Web of Conferences : Key Trends in Transportation Innovation, KTTI 2019* (Khabarovsk, Russia, October 24-26, 2019). EDP Sciences. Khabarovsk, 2020. Volume 157. P. 04038.
13. G. Polacco, S. Filippi, F. Merusi, G. Stastna, *Advances in colloid and interface science*, 224, 72-112 (2015). DOI: 10.1016/j.cis.2015.07.010.
14. О.Н. Киндеев, М.А. Высоцкая, С.Ю. Шеховцова, *Вестник БГТУ имени В. Г. Шухова*, 1, 26-30 (2016).
15. М.А. Высоцкая, Д.А. Кузнецова, Д.П. Литовченко, Д.В. Барковский, А.О. Ширяев, *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*, 5, 16-22 (2019). DOI: 10.34031/article_5cd6df466bb9e0.32764094.
16. Е.А. Емельяновичева, Н.Ю. Башкирцева, Р.Н. Ахметзанова, Б.Р. Вагапов, *Материалы 12-й Международной научно-технической конференции Техника и Технологии нефтепромышленного и нефтегазового производства* (Омск, Россия, Февраль 16-19, 2022). Редакция: В.А. Лихолобов [и др.]. Омск, 2022. С. 26-28.
17. E. Santagata, O. Baglieri, D. Dalmazzo, L. Tsantilis, *RILEM Bookseries*, 11, 631-641 (2016). DOI: 10.1007/ 978-94-017-7342-3_51.
18. Д.П. Литовченко, А.О. Ширяев, Е.В. Королев, М.А. Высоцкая, *Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета*, 2, 56, 22-36 (2021). DOI: 10.52409/20731523_2021_2_22.

References

1. A. Kataware, D. Singh, *Construction and Building Materials*, 146, 436-444 (2017). DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.043.
2. T.S. Khudyakova, A.F. Masyuk, V.V. Kalinin, *Road Equipment*, 5, 43-51 (2003).
3. A.S. Krygina, L.F. Solovyova, B.R. Vagapov, E.A. Emelyanicheva, *Proceedings of the 12th International Scientific and Technical Conference on Technology and Technologies for Petrochemical and Oil and Gas Production* (Omsk, Russia, February 16-19, 2022). Editorial board: V.A. Likhobovov [et al.]. Omsk, 2022. pp. 42-43.
4. R. Galeev, R. Nizamov, L. Abdrakhmanova, V. Khozin, *IOP conference series: Materials Science and Engineering* (Kazan, Russia, April 29, 2020). IOPScience. Kazan, 2020. Volume 890. P. 012111. DOI: 10.1088/1757-899X/890/1/012111.
5. A.S. Krygina, M.I. Kondratyeva, E.A. Emelyanicheva, *All-Russian Scientific Conference with International Participation of Young Scientists and Specialists* (Kazan, Russia, March 21-22, 2023). Kazan National Research Technological University. Kazan, 2023. Pp. 648-650.
6. M.O. Kalinina, *IV International Scientific and Practical Conference* (Penza, Russia, December 17, 2016). Science and Education, Penza, 2016. Pp. 19-22.
7. A.V. Sapov, A.N. Zimnakhov, V.P. Yartsev, *Issues of Modern Science and Practice. V.I. Vernadsky University*, 2, 64, 180-186 (2017). DOI: 10.17277/voprosy.2017.02.pp.180-186.
8. P.M. Tyukilina, A.A. Gureev, *Oil Refining and Petrochemical Industry. Overview. Series: Petrochemistry*, 2, 12-16 (2018).
9. A. Khaibullina, B. Vagapov, I. Galimullin, I. Mukhamatdinov, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*: 9 (Kazan, Russia, September 30 – October 03, 2019). Institute of Physics Publishing. Kazan, 2020. Volume 516. P. 012040. DOI: 10.1088/1755-1315/516/1/012040.
10. M.I. Kondratyeva, V.V. Bronskaya, E.A. Emelyanicheva, A.V. Shipin, D.V. Bashkirov, T.V. Ignashina, *Modern Science-Intensive Technologies*, 12, 48-54 (2024). DOI: <https://doi.org/10.17513/snt.40243>.
11. А.И. Абдуллин, Т.Ф. Ганиева, М.Р. Идрисов, Е.А. Емельяновичева, *Bituminous Binders: A Textbook*. Проспект Науки, С. Петербург, 2017. 208 р.
12. М. Vysotskaya, D. Litovchenko, A. Shiryaev, M. Lashin, *E3S Web of Conferences : Key Trends in Transportation Innovation, KTTI 2019* (Khabarovsk, Russia, October 24-26, 2019). EDP Sciences. Khabarovsk, 2020. Volume 157. P. 04038.
13. G. Polacco, S. Filippi, F. Merusi, G. Stastna, *Advances in colloid and interface science*, 224, 72-112 (2015). DOI: 10.1016/j.cis.2015.07.010.
14. О.Н. Киндеев, М.А. Высоцкая, С.Ю. Шеховцова, *Bulletin of V.G. Shukhov Belgorod State Technological University*, 1, 26-30 (2016).
15. М.А. Высоцкая, Д.А. Кузнецова, Д.П. Литовченко, Д.В. Барковский, А.О. Ширяев, *Bulletin of Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov*, 5, 16-22 (2019). DOI: 10.34031/article_5cd6df466bb9e0.32764094.
16. Е.А. Емельяновичева, Н.Ю. Башкирцева, Р.Н. Ахметзанова, Б.Р. Вагапов, *Proceedings of the 12th International Scientific and Technical Conference on Technology and Technologies of Petrochemical and Oil and Gas Production* (Omsk, Russia, February 16-19, 2022). Editorial board: V.A. Likhobovov [et al.]. Omsk, 2022. pp. 26-28.
17. E. Santagata, O. Baglieri, D. Dalmazzo, L. Tsantilis, *RILEM Bookseries*, 11, 631-641 (2016). DOI: 10.1007/ 978-94-017-7342-3_51.
18. Д.П. Литовченко, А.О. Ширяев, Е.В. Королев, М.А. Высоцкая, *News of Kazan State University of Architecture and Civil Engineering*, 2, 56, 22-36 (2021). DOI: 10.52409/20731523_2021_2_22.

© М. И. Кондратьева – магистрант кафедры Химической технологии переработки нефти и газа (ХТПНГ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, kondratteva@yandex.ru; **Б. Р. Вагапов** – канд. хим. наук, доцент каф. ХТПНГ, КНИТУ, VagapovBR@corp.knrtu.ru; **Е. А. Емельяновичева** – канд. техн. наук, доцент каф. ХТПНГ, КНИТУ, EmelyanychevaEA@corp.knrtu.ru; **Н. А. Соколов** – магистрант кафедры ХТПНГ, КНИТУ, m23.sokolov.n.a@inhn.ru; **А. И. Абдрахманова** – бакалавр кафедры ХТПНГ, КНИТУ, aygulchik05122003@gmail.com .

© М. И. Кондрат'ева – Master-student of the Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing (ChTOGP), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, kondratteva@yandex.ru; **Б. Р. Вагапов** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, the ChTOGP department, KNRTU, VagapovBR@corp.knrtu.ru; **Е. А. Емельяновичева** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, the ChTOGP department, KNRTU, EmelyanychevaEA@corp.knrtu.ru; **Н. А. Соколов** – Master-student of the ChTOGP department, KNRTU, m23.sokolov.n.a@inhn.ru; **А. И. Абдрахманова** – Bachelor-student of the ChTOGP department, KNRTU, aygulchik05122003@gmail.com.

Дата поступления рукописи в редакцию – 18.04.25.
Дата принятия рукописи в печать – 05.08.25.

М. А. Клепикова, Н. В. Ключникова

**ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ МОЮЩЕГО ПРОЦЕССА,
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИРОДЫ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ,
ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ КОМПОЗИЦИИ**

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, смачивающая способность, адсорбция поверхностно-активных веществ, лауретсульфат натрия, этиоксилированный жирный спирт, алкилдиметиламиноксид.

На сегодняшний день разработка эффективных рецептур моющих композиций является актуальной задачей, так как с российского рынка сырьевых компонентов за последние несколько лет стремительно ушли крупные и ведущие поставщики сырья для бытовых и промышленных моющих средств. Возникшая ситуация подтолкнула отечественных производителей компонентов моющих средств не только разрабатывать аналоги наиболее востребованных производством сырьевых материалов, но и создавать моющие средства с более совершенными и эффективными свойствами. В работе изучены разработанные составы моющих композиций на основе сырьевых компонентов российских производств. Моющие композиции представляют собой сложные многокомпонентные системы, однако основными элементами для них являются поверхностно-активные вещества. Именно поэтому, в работе в первую очередь проводился подбор и анализ пенообразующих компонентов, так как именно они придают средству основные очищающие свойства. В качестве комплексообразующего компонента для всех исследуемых составов была выбрана этилендиаминететрауксусная кислота, российского производства. Для определения моющей эффективности анализируемых составов проведено исследование смачивающей способности тестовых образцов моющих композиций с помощью пластиинки Вильгельми и образцов стандартно-загрязненной хлопчатобумажной ткани EMPA-106. Кроме того, проанализированы процессы адсорбции поверхности-активных компонентов, входящих в состав исследуемых моющих композиций, определены теплоты адсорбции для каждого состава. Полученные результаты экспериментов позволили подобрать компоненты моющих средств, проявляющие синергизм относительно друг друга, а также заключить, что сырьевые материалы российских производств обладают необходимыми свойствами, позволяющими успешно их использовать в технологиях производства моющих средств.

M. A. Klepikova, N. V. Klyuchnikova

**ASSESSMENT OF THE EFFECTIVENESS OF THE WASHING PROCESS DEPENDING ON
THE NATURE OF THE SURFACTANTS INCLUDED IN THE COMPOSITION**

Keywords: surfactants, wetting ability, adsorption of surfactants, sodium laureth sulfate, ethoxylated fatty alcohol, alkyl dimethylamine oxide.

Today, developing effective formulas for cleaning products is a pressing issue, as major and leading suppliers of raw materials for household and industrial cleaning products have rapidly left the Russian market over the past few years. This situation has prompted domestic manufacturers of detergent components not only to develop analogues of the raw materials most in demand by manufacturers, but also to create detergents with more advanced and effective properties. The study examines detergent compositions developed on the basis of raw materials produced in Russia. Detergent compositions are complex multicomponent systems, but their main components are surfactants. For this reason, the study focused primarily on the selection and analysis of foaming components, as they are responsible for the main cleaning properties of the detergent. Ethylenediaminetetraacetic acid, produced in Russia, was chosen as the complexing component for all the compositions studied. To determine the cleaning efficiency of the analyzed compositions, a study was conducted on the wetting ability of test samples of cleaning compositions using a Wilhelmy plate and samples of standard-contaminated cotton fabric EMPA-106. In addition, the adsorption processes of the surface-active components included in the studied detergent compositions were analyzed, and the adsorption heat for each composition was determined. The results of the experiments made it possible to select detergent components that exhibit synergy with each other, as well as to conclude that raw materials produced in Russia have the necessary properties for successful use in detergent production technologies.

Введение

Разработка и создание эффективных моющих рецептур для очистки тканей и/или твердых поверхностей на сегодняшний день является актуальной проблемой. С уходом из российского рынка популярных иностранных производителей товаров бытовой химии, для отечественных предприятий по производству моющих и чистящих средств открывается «окно возможностей» для создания новых усовершенствованных рецептур и внедрения своих продуктов.

Актуальным вопросом в технологии производства жидких моющих средств является разработка

эффективных, доступных, а, главное, экологически-безопасных продуктов. Моющая композиция является сложной многокомпонентной системой. Обязательными составляющими любой моющей композиции являются поверхности-активные вещества, комплексообразователи, щелочные и отбеливающие компоненты, функциональные добавки, в зависимости от области применения средства [1].

Для любой разрабатываемой рецептуры моющей композиции основным показателем эффективности является его способность очищать и отстирывать различные виды загрязнений [2]. Моющая способность средства - важнейший показатель, на который влияет

большое количество факторов. В большей степени на данный показатель будет влиять процесс смачивания очищаемой ткани в ходе стирки, а также природа компонентов, входящих в состав и их процентное содержание в рецептуре [3].

В настоящей работе изучено влияние поверхностно-активных веществ различного строения на смачивающие способности композиции, а также выбрана наиболее эффективная рецептура моющего средства.

За последние несколько лет, в связи с экономической и политической обстановкой, импорт бытовой химии значительно снизился. Проблемы в поставках из-за рубежа возникают не только с готовыми товарами бытовой химии, но и с сырьевыми компонентами для производства моющих и чистящих средств.

На фоне сложившихся неблагоприятных факторов, российские производственные компании моющих и чистящих средств столкнулись с проблемами нехватки и дефицита сырья на рынке. Производителям пришлось в максимально сжатие сроки искать выходы из сложившихся ситуаций, пересматривать рецептуры моющих средств, искать аналоги и альтернативы используемому химическому сырью, настраивать логистику с новыми поставщиками.

Однако, стоит отметить, что несмотря на все трудности в сложившейся ситуации, для российских производителей во многом открылся рынок товаров бытовой химии и возможность «познакомить» потребителя со своей продукцией.

В состав моющей композиции входит большое количество активных и вспомогательных компонентов, которые отвечают за те или иные процессы в ходе мойки [4]. Поверхностно-активные вещества являются неотъемлемым элементом моющей системы и, в зависимости от заряда гидрофильной части молекулы, могут быть разделены на анионные, катионные, амфотерные и неионогенные [5].

На сегодняшний день известно большое количество поверхностно-активных веществ разных производителей, которые нашли свое применение в различных отраслях промышленности. Но, несмотря на широкий выбор, для производства моющих композиций наибольшее распространение и применение получила лишь малая часть пенообразователей.

Наиболее популярными представителями анионных поверхностно-активных веществ, применяемых в моющих рецептурах, являются сульфонаты, сульфаты, мыла, карбоксилаты, фосфаты и т.д. Их преимущество заключается в том, что данные компоненты являются достаточно бюджетными, но при этом обладают прекрасными моющими и очищающими характеристиками [6].

Также существуют катионные поверхностно-активные вещества, среди которых наиболее популярными представителями являются четвертичные-аммониевые соединения. Однако, стоит учитывать, что эти вещества значительно уступают в моющих способностях анионным поверхностно-активным веществам, а также могут вызывать раздражение кожи, что исключает их применение в косметических товарах [7].

Наиболее популярными представителями амфотерных пенообразователей являются аминооксиды и N-алкилбетаины. Данные поверхностно-активные вещества чаще всего используют в паре с анионными пенообразователями, так как их совместное применение с позволяет усиливать моющее действие и стабильность композиции.

Неионогенные поверхностно-активные вещества являются, также, как и анионные, достаточно распространеными пенообразователями в промышленности моющих средств [8]. Большим преимуществом данной категории пенообразователей является возможность комбинировать их с катионными, анионными поверхностно-активными веществами. Среди наиболее популярных представителей неионогенных поверхностно-активных веществ выделяют алкилдиметиламиноксиды этоксилированные спирты, алкилполигликазиды и т.д.

Для того, чтобы создать систему, в которой каждый из элементов усиливает действие друг друга, необходимо учитывать свойства и характеристики, не только пенообразователей, входящих в состав средства, но и свойства других вспомогательных компонентов [9].

Помимо пенообразующих компонентов, в состав моющей композиции для обеспечения высоких показателей должны входить компоненты, связывающие и поглощающие соли жесткости [10]. Связывание ионов жесткости позволяет значительно увеличить эффективность моющего процесса, а также предупредить повторное осаждение адсорбируемых загрязнений на очищаемые поверхности. Для данной работы выбор был сделан в пользу этилендиаминетрауксусной кислоты (ЭДТА-4Na), так как существует множество исследований, подтверждающих эффективность ее применения в моющих средствах [11].

Также в состав моющей композиции входят многие функциональные добавки (энзимы, активаторы отбеливания, ароматические композиции, красители и т.д.), поэтому необходимо тщательно подходить к процессу создания рецептуры моющего средства, так как важно учитывать свойства каждого компонента и возможные реакции, в которые они могут вступать в процессе варки средства [12].

Экспериментальная часть

В настоящей работе были изготовлены несколько образцов моющих композиций с разными вариантами поверхностно-активных веществ. Варианты тестовых составов представлены в таблицах 1-3.

Одним из основных критериев оценки качества моющих средств является их эффективность в процессе стирки тканей или очистки твердых поверхностей. Моющая способность средства зависит и складывается из многих факторов [13, 14]. Стоит учитывать, что одним из наиболее важных этапов в процессе отмывания загрязнений является процесс смачивания тканной или твердой поверхности.

На эффективность протекания процесса смачивания влияют компоненты, входящие в состав средства, и их концентрации [15]. Для разработанных моющих

композиций были проведены исследования смачивающей способности с помощью пластинки Вильгельми, которая с образцом исследуемой смачиваемой ткани (размер 1,5×1,5 см) погружалась в растворы моющих композиций на 1 мм. Для проведения эксперимента использовался продукт компании Оллен Технолаб – стандартно-загрязненная хлопчатобумажная ткань ЕМРА-106. По результатам полученной кривой регистрировали работу смачивания $\text{Cos}\theta \cdot \sigma_{\text{жг}}$.

Таблица 1 – Тестовый состав образца моющей композиции (№1)

Table 1 – Test composition of the detergent sample (№. 1)

| Состав №1 | Наименование сырьевого компонента | Производитель |
|-----------|---|--|
| | Лауретсульфат натрия, 2EO | ООО «Норкем», г. Дзержинск |
| | Этоксилированный жирный спирт C12-14, 7EO | ООО «Норкем», г. Дзержинск |
| | Алкилдиметилами н-оксид C12-14, 30% | НИИ ПАВ, г. Волгодонск |
| | ЭДТА-4Na | «Салаватский завод химических реагентов», г. Салават |
| | Феноксиэтанол | ПАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск |
| | Хлорид натрия | ООО "БСК", г. Белгород |

Таблица 2 – Тестовый состав образца моющей композиции (№2)

Table 2 – Test composition of the detergent sample (№. 2)

| Состав №2 | Наименование сырьевого компонента | Производитель |
|-----------|---|--|
| | Этоксилированный жирный спирт C12-14, 3EO | ООО «Норкем», г. Дзержинск |
| | Этоксилированный жирный спирт C12-14, 7EO | ООО «Норкем», г. Дзержинск |
| | Алкилдиметилами н-оксид C12-14, 30% | НИИ ПАВ, г. Волгодонск |
| | ЭДТА-4Na | «Салаватский завод химических реагентов», г. Салават |
| | Феноксиэтанол | ПАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск |
| | Хлорид натрия | ООО "БСК", г. Белгород |

Таблица 3 – Тестовый состав образца моющей композиции (№3)

Table 3 – Test composition of the detergent sample (№. 3)

| Состав №3 | Наименование сырьевого компонента | Производитель |
|-----------|---|--|
| | Лауретсульфат натрия, 2EO | ООО «Норкем», г. Дзержинск |
| | Этоксилированный жирный спирт C12-14, 7EO | ООО «Норкем», г. Дзержинск |
| | Этоксилированный жирный спирт C12-14, 3EO | НИИ ПАВ, г. Волгодонск |
| | ЭДТА-4Na | «Салаватский завод химических реагентов», г. Салават |
| | Феноксиэтанол | ПАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск |
| | Хлорид натрия | ООО "БСК", г. Белгород |

Краевой угол смачивания рассчитывали с учетом поверхностного натяжения каждого исследуемого раствора по формуле:

$$\text{Cos} \theta = \frac{H_2 - H_1}{\sigma_{\text{жг}}} \quad (1)$$

Помимо процесса смачивания, в отстирывании загрязнений с поверхностей большую роль играет адсорбция поверхностно-активных веществ из водных растворов на тканях, так как этот показатель значительно влияет на протекание механизма моющего действия. В работе проводилось определение динамического процесса адсорбции поверхностно-активных веществ, входящих в состав исследуемых моющих композиций.

Эксперимент проводился с использованием стандартно-загрязненных образцов ткани ЕМРА-106, на которых содержаться пигментно-масляные загрязнения от моторного масла. Процесс отстирывания загрязнений осуществляли с помощью лабораторной стиральной машине Lenitest в течении 30 минут при 60°C.

Концентрацию поверхностно-активных веществ до и после адсорбции определяли с помощью спектрофотометра СФ-103 (производство ЗАО «НПК Аквилон») в диапазоне спектра 190-400 нм (разрешение 0,2 нм).

На основании полученных данных определялась концентрация поверхностно-активных веществ до и после адсорбции, а также в ходе проведения эксперимента были получены кинетические кривые адсорбции для исследуемых моющих составов.

Обсуждение результатов

Процесс отмывания загрязнений с поверхностей является достаточно многогранным и зависит от многих факторов. Однако, в общем виде его можно разделить на три основные стадии: смачивание очищаемых поверхностей моющим раствором; удаление загрязнения с поверхности в результате процесса

эмульгирования, диспергирования, солюбилизации и т.д.; удержание частиц загрязнения в объеме, а также предотвращение повторного осаждения частиц загрязнения на очищенные поверхности.

Однако, стоит учитывать, что смачивание в процессе удаления загрязнений с поверхностей является одним из важнейших этапов. Проведение испытаний позволило получить графическую зависимость краевого угла смачивания от концентрации полученных образцов моющих средств с различным содержанием в своем составе поверхностно-активных веществ (рис. 1).

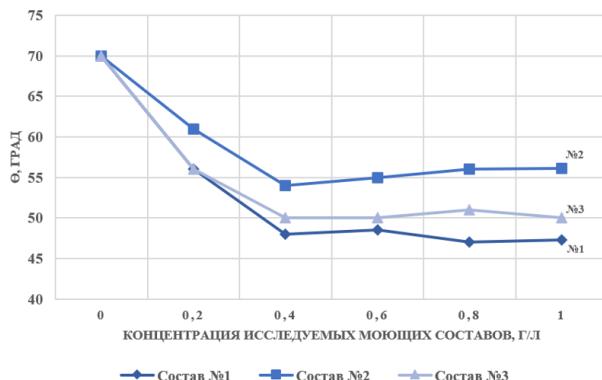


Рис. 1 – Изотермы смачивания образцов стандартно-загрязненной хлопчатобумажной ткани растворами тестовых образцов

Fig. 1 – Wetting isotherms of standard contaminated cotton fabric samples with test sample solutions

Опираясь на полученные зависимости, можно утверждать, что жесткая вода во всех исследуемых случаях значительно затрудняет процесс смачивания ткани за счет инкрустации волокон.

Установлено, что лучшими смачивающими показателями, среди испытуемых образцов моющих композиций, обладает моющее средство с первым составом сырьевых компонентов (состав №1).

Состав №2 обладает худшими смачивающими показателями, что говорит о несоответствии необходимым моющим способностям и характеристикам. Моющее средство с составом №3 обладает лучшими смачивающими способностями, в сравнении с составом №2, однако уступает составу №1.

Таким образом, в моющей системе №1, состоящей из анионных поверхностно-активных веществ двух видов (лауретсульфат натрия и этоксилированный жирный спирт), а также алкилдиметиламиноксида, являющегося неионогенным поверхностно-активным веществом, все компоненты совместимы и проявляют необходимые моющие и очищающие свойства, необходимые на первоначальном этапе анализа композиции.

Далее было произведено измерение динамического процесса адсорбции неионогенных поверхностно-активных веществ, входящих в состав моющих композиций, также с использованием стандартно-загрязненной хлопчатобумажной ткани ЕМРА-106.

Одним из факторов, влияющих на скорость и качество протекания процесса отстирывания загрязнений является температура, именно поэтому для исследуемых составов моющих средств были получены кинетические кривые адсорбции при различных условиях (30°C, 60°C, 90°C) (рис. 2).

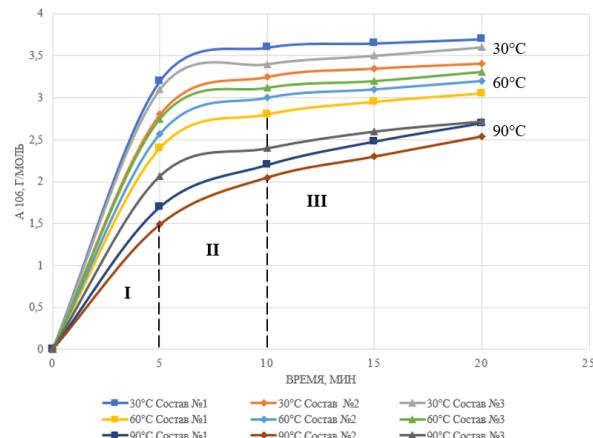


Рис. 2 – Кинетика адсорбции исследуемых ПАВ на ткани ЕМРА-106 при 30°C, 60°C, 90°C

Fig. 2 – Adsorption kinetics of the studied surfactants on EMPA-106 fabric at 30°C, 60°C, and 90°C

Из полученных графических зависимостей (рис. 2) видно, что величина адсорбции снижается с ростом температуры, что свидетельствует о физической природе процесса.

Анализ хода изотерм адсорбции позволяет выделить для всех трех случаев прямолинейный участок (0 - 5 мин) свидетельствует о том, что адсорбция возрастает прямо пропорционально времени протекания процесса.

Для изотерм адсорбции, полученных при 30°C, с 5 по 10 минуту наблюдается плавный рост, что говорит о неполном насыщении поверхностей. Однако, с 10 минуты изотермы приобретают вид горизонтальных прямых, что говорит о достижении адсорбционного равновесия и насыщении поверхностей.

Проанализировав изотермы адсорбции, полученные при 60°C и 90°C, можно отметить, что с пятой минуты происходит более плавный рост кривых, что говорит о неполном заполнении поверхностей и не завершенном процессе адсорбции.

Также, необходимо учитывать, что в момент, когда изотермы адсорбции принимают вид горизонтальной прямой, на поверхности ткани образуется мономолекулярный сплошной слой поверхностно-активных веществ и процесс адсорбции далее не протекает.

На основании полученных зависимостей, также, можно наблюдать, что при 30°C наиболее быстро адсорбируется состав №1, а при температуре 60°C и 90°C – состав №3. Таким образом, можно утверждать, что моющее средство с составом №1 проявляет лучшие отстирывающие свойства в холодной воде.

Для того, чтобы рассчитать теплоты адсорбции исследуемых ПАВ в составах моющих средств, определялись равновесные значения адсорбции A_p . Полученные значения ($A_p - A_\tau$) и $-\lg(A_p - A_\tau)$ представлены в таблице 4.

Тангенс угла наклона прямой $\operatorname{tg}\theta$ рассчитывали исходя из графической зависимости $-\lg(A_p - A_\tau)$ от времени. Теплота адсорбции связана соотношением с тангенсом угла наклона следующей формулой:

$$\ln(K) = \frac{Q}{RT}, \operatorname{tg}\theta = \frac{Q}{R}, \quad (2)$$

где K – константа скорости адсорбции, Q – теплота адсорбции.

Таблица 4 – Расчетные данные для определения адсорбционных характеристик исследуемых поверхностно-активных веществ в изучаемых составах

Table 4 – Calculated data for determining the adsorption characteristics of the surfactants under investigation in the compositions studied

| T, °C | Время τ, мин | $A_p - A_\tau$, моль/г | K, мин ⁻¹ | $A_p - A_\tau$, моль/г | K, мин ⁻¹ | $A_p - A_\tau$, моль/г | K, мин ⁻¹ |
|-------|--------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|
| | | Состав №1 | | Состав №2 | | Состав №3 | |
| 30 | 0 | 3.7 | 0.34 | 3.61 | 0.29 | 3.63 | 0.25 |
| | 5 | 0.45 | | 0.61 | | 0.46 | |
| | 10 | 0.12 | | 0.15 | | 0.1 | |
| | 15 | 0.02 | | 0.04 | | 0 | |
| | 20 | 0 | | 0 | | 0 | |
| 60 | 0 | 3.1 | 0.26 | 3.3 | 0.25 | 3.32 | 0.23 |
| | 5 | 0.6 | | 0.58 | | 0.56 | |
| | 10 | 0.21 | | 0.18 | | 0.17 | |
| | 15 | 0.11 | | 0.08 | | 0.09 | |
| | 20 | 0 | | 0 | | 0 | |
| 90 | 0 | 2.68 | 0.17 | 2.57 | 0.23 | 2.7 | 0.19 |
| | 5 | 0.99 | | 0.9 | | 0.85 | |
| | 10 | 0.48 | | 0.5 | | 0.4 | |
| | 15 | 0.21 | | 0.28 | | 0.18 | |
| | 20 | 0 | | 0 | | 0 | |

Из полученных расчетных данных выявлено, что для состава №1 теплота адсорбции составляет 7.5 кДж/моль, для состава №2 – 3.5 кДж/моль, для состава №3 – 2.75 кДж/моль.

Следовательно, для состава №1 величина адсорбции является наибольшей, поэтому можно сделать вывод, что для поверхностно-активных веществ, входящих в исследуемый состав, процесс энергетически выгоден.

Выводы

В настоящей статье рассмотрены варианты создания моющих средств с различными вариантами введения в состав наиболее популярных для этой области поверхностно-активных веществ российского производства.

В работе изучены смачивающие способности исследуемых составов с помощью пластиинки Вильгельми. Установлено, что состав №1, содержащий смесь двух анионных поверхностно-активных веществ, а также неионогенный пенообразователь, продемонстрировал наилучшие показатели. Кроме того, состав №1 обладает наилучшими показателями теплоты адсорбции в сравнении со всеми исследуемыми моющими композициями, что подтверждает его эффективность.

Таким образом, можно утверждать, что одновременное введение в состав моющего средства – лауретсульфата натрия («Норкем»), этоксилированного жирного спирта («Норкем»), алкилдиметиламиноксида («НИИ ПАВ») позволяет получить моющее средство с эффективными моющими показателями.

В работе подобрана рецептура моющей композиции, в состав которой вошли компоненты, которые обладают синергизмом по отношению друг к другу, проявляют необходимые свойства, а также, что важно при использовании в бытовых условиях, и являются бережными по отношению к очищаемым поверхностям даже после длительного использования.

Благодарность

Работа выполнена в рамках реализации федеральной программы поддержки университетов «Приоритет 2030» с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

Литература

1. А.А. Абрамзона. *Поверхностно-активные вещества и моющие средства*. Гиперокс, Москва, 1993. 270 с.
2. К.Х. Мажидов, С.С. Сайдвалиев, А.Н. Иващенко. *Технические науки*, **10**, 2, 26-30 (2021). DOI: 10.32743/UniTech.2021.83.2-3.26-30.
3. Е.Ф. Буканова, В.М. Филиппенко, Ю.В. Ревина. *Тонкие химические технологии*, **54**, 3, 21-27 (2017). DOI: 10.32362/2410-6593-2017-12-3-21-27.
4. В.Х. Паронян, В.Т. Гринь. *Технология синтетических моющих средств*. Химия, Москва, 1983. 455 с.
5. W. Yonglei, E. Wumanjiang. *Industrial and engineering chemistry research*, **12**, 47, 22-26 (2018). DOI: 10.1021/ie800679a.
6. Пат. Россия, RU 2607952C2 (2017).
7. М.Ю. Плетнев. *Химическая промышленность*. Химия, Москва, 2020. 325 с.
8. В.Г. Амелин, Д.С. Большаков. *Журнал аналитической химии*, **28**, 2, 166-182 (2021). DOI: 10.31857/S0044450220120026.
9. Е.В. Кузнецова, Н.М. Кузнецова, К.Т. Калинин, П.В. Лебедев-Степанов, А.А. Новиков, С.Н. Чвалун. *Коллоидный журнал*, **5**, 6, 740-752 (2022). DOI: 10.31857/S0023291222600389.
10. Т.Н. Коломиец. Автореф. дисс. канд. техн. наук, Моск. ин-т народ. хоз-ва, Москва, 1991. 19 с.
11. М.А. Клепикова, Н.В. Ключникова, С.И. Городов, А.М. Маркин. *Молодежный вестник Новороссийского филиала БГТУ им. В.Г. Шухова*, 4, 105-111 (2024). DOI: 10.51639/2713-0576_2024_4_2_105.
12. L. Montanari, E. Palmieri, L. Tinucci, O. Pianta. *Lubrication science*, 18, 173-185 (2006). DOI: 10.1002/ls.16

13. В.П. Мешалкин, Н.Н. Кулов, Т.В. Гусева, И.О. Тихонова, Ю.Н. Бурвикова, Ч. Бхимани, К.А. Щелков. *Теоретические основы химической технологии*, **16**, 6, 670-677 (2022). DOI: 10.31857/S0040357122060124.
14. Le Du, Kai Wang, L. Guangsheng. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **11**, 52, 10699-10706 (2013). DOI:10.1021/ie4013425.
15. H. Yang, P. Jiang, Z. Jiang. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **5**, 149, 1057-1072 (2024). DOI: 10.1007/s10973-023-12773-2.

References

1. A.A. Abramzona. *Surfactants and detergents*. Giproks, Moscow, 1993. 270 p.
2. K.Kh. Mazhidov, S.S. Saidvaliev, A.N. Ivashchenko. *Technical Sciences*, **10**, 2, 26-30 (2021). DOI: 10.32743/UniTech.2021.83.2-3.26-30.
3. E.F. Bukanova, V.M. Filippenko, Yu.V. Revina. *Fine Chemical Technologies*, **54**, 3, 21-27 (2017). DOI:10.32362/2410-6593-2017-12-3-21-27.
4. V.Kh. Paronyan, V.T. Grin. *Technology of synthetic detergents*. Chemistry, Moscow, 1983. 455 p.
5. W. Yonglei, E. Wumanjiang. *Industrial and engineering chemistry research*, **12**, 47, 22-26 (2018). DOI: 10.1021/ie800679a.
6. Pat. Russia, RU 2607952C2 (2017).
7. M.Yu. Pletnev. *Chemical Industry*. Chemistry, Moscow, 2020. 325 p.
8. V.G. Amelin, D.S. Bolshakov. *Journal of Analytical Chemistry*, **28**, 2, 166-182 (2021). DOI: 10.31857/S0044450220120026.
9. E.V. Kuznetsova, N.M. Kuznetsov, K.T. Kalinin, P.V. Lebedev-Stepanov, A.A. Novikov, S.N. Chvalun. *Colloid Journal*, **5**, 6, 740-752 (2022). DOI: 10.31857/S0023291222600389.
10. T.N. Kolomiets. Abstract of dissertation for the degree of Candidate of Technical Sciences, Moscow Institute of National Economy, Moscow, 1991. 19 p.
11. M.A. Klepikova, N.V. Klyuchnikova, S.I. Gorodov, A.M. Markin. *Youth Bulletin of the Novorossiysk Branch of the V.G. Shukhov Belgorod State Technological University*, 4, 105-111 (2024). DOI: 10.51639/2713-0576_2024_4_2_105.
12. L. Montanari, E. Palmieri, L. Tinucci, O. Pianta. *Lubrication science*, 18, 173-185 (2006). DOI: 10.1002/ls.16
13. V.P. Meshalkin, N.N. Kulov, T.V. Guseva, I.O. Tikhonova, Yu.N. Burvikova, C. Bhiman, K.A. Shchelkov. *Theoretical Foundations of Chemical Technology*, **16**, 6, 670-677 (2022). DOI: 10.31857/S0040357122060124.
14. Le Du, Kai Wang, L. Guangsheng. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **11**, 52, 10699-10706 (2013). DOI:10.1021/ie4013425.
- N. Yang, P. Jiang, Z. Jiang. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **5**, 149, 1057-1072 (2024). DOI: 10.1007/s10973-023-12773-2.

© М. А. Клепикова – Аспирант, кафедра Теоретической и прикладной химии (ТПХ), Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (БГТУ им. В.Г. Шухова), Белгород, Россия, mariya.klepickova@yandex.ru; Н. В. Ключникова – канд. техн. наук, доцент, кафедра ТПХ, БГТУ им. В.Г. Шухова, 4494.55@mail.ru.

© М. А. Klepikova – PhD-student, Department of Theoretical and Applied Chemistry (TACH), Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (BSTU named after V.G. Shukhov), Belgorod, Russia, mariya.klepickova@yandex.ru; Н. В. Klyuchnikova – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, the TACH department, BSTU named after V.G. Shukhov, 4494.55@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 08.05.25.

Дата принятия рукописи в печать – 05.08.25.

Е. Ю. Ермилова, А. С. Зиганшина

КУВШИННЫЕ ФИЛЬТРЫ ДЛЯ УМЕНЬШЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНОГО ХЛОРА В ВОДОПРОВОДНОЙ ВОДЕ

Ключевые слова: хлорирование, водопроводная вода, кувшинные фильтры, остаточный хлор, титратор.

Основным методом обеззараживания воды было и остается хлорирование. Ему присущи ряд положительных свойств, таких как длительная эффективность, быстродействие и малая доза затрачиваемого реагента. В связи с длительностью транспортировки воды до потребителя хлорирование, благодаря своему эффекту последействия, является обязательным и необходимым методом водоподготовки. Вместе с тем, ему присущи такие отрицательные стороны, как образование трихлорметанов, таких как хлороформ, бромоформ, дигромхлорметан и другие, которые в свою очередь признаны ВОЗ как потенциально опасные для здоровья населения. Кроме того, при кипячении избыток хлора в водопроводной воде может образовывать диоксины - сильнейшие яды. Из этого следует вывод, что хлорированная водопроводная вода требует доочистки перед употреблением в пищу. В последнее время себя хорошо зарекомендовали бытовые фильтры кувшинного типа, в основе которых заложена адсорбционная способность угольного сорбента задерживать различные ионы. В связи с этим, цель работы заключалась в исследовании эффективности кувшинных фильтров по отношению уменьшения содержания остаточного свободного хлора на примере образцов водопроводной воды разных районов г. Казани. Для проведения эксперимента были отобраны пробы водопроводной воды различных районов г.Казани. Определение содержания остаточного свободного хлора проводилось согласно методике ГОСТ 18190-72 с помощью титрования метиловым оранжевым на приборе TitroLine 5000. Полученные результаты позволили установить, что использование кувшинных фильтров по отношению к свободному остаточному хлору эффективно и целесообразно, так как позволяет уменьшить содержание последнего на 10-45%.

Е. Yu. Ermilova, A. S. Ziganshina

PITCHER FILTERS FOR REDUCING FREE CHLORINE IN TAP WATER

Keywords: chlorination, tap water, jug filters, residual chlorine, titrator.

The main method of water disinfection was and remains chlorination. It has a number of positive properties, such as long-term efficiency, fast action and a small dose of the reagent consumed. Due to the long period of water transportation to the consumer, chlorination, due to its aftereffect, is a mandatory and necessary method of water treatment. At the same time, it has such negative sides as the formation of trihalomethanes, such as chloroform, bromoform, dibromochloromethane and others, which in turn are recognized by WHO as potentially dangerous to public health. In addition, when boiling, excess chlorine in tap water can form dioxins - the strongest poisons. From this it follows that the conclusion that chlorinated tap water requires additional purification before drinking. Recently, household jug-type filters have proven themselves well, based on the adsorption capacity of carbon sorbent to retain various ions. In this regard, the aim of the work was to study the efficiency of pitcher filters in relation to reducing the content of residual free chlorine using samples of tap water from different areas of Kazan as an example. Samples of tap water from different areas of Kazan were taken for the experiment. The content of residual free chlorine was determined according to the method of GOST 18190-72 using titration with methyl orange on the TitroLine 5000 device. The results obtained allowed us to establish that the use of pitcher filters in relation to free residual chlorine is effective and appropriate, since it allows reducing the content of the latter by 10-45%.

Введение

Хлорирование, как проверенный временем способ обеззараживания воды, незаменим при борьбе против большинства патогенных бактерий и даже вириуса полиомиелита, удаляет посторонние запахи и цветность воды, является самым действенным, доступным и эффективным способом очистки воды и по сей день [1-3]. При этом вода остается чистой на протяжении всего пути транспортировки от станции очистки до потребителя.

Хлорирование при водоподготовке используется дважды – первичное хлорирование применяется для улучшения процесса коагуляции взвешенных и коллоидных частиц исходной воды, вторичное хлорирование позволяет обеспечить эффект обеззараживания и сохранения безопасного качества воды в течение времени ее пребывания в резервуарах чистой воды на станции водоочистки и ее доставки до потребителя [4-5].

Не смотря на все больший переход технологий водоподготовки с использование гипохлорита натрия, традиционно и до сих пор чаще всего используется жидкий хлор на водоочистных станциях в России [6-7]. При добавлении в воду небольшого количества жидкого хлора в мг/л, последний практически полностью растворяется в воде с образованием соляной (HCl) и хлорноватистой (HClO) кислот [8].

В свою очередь «хлорирующей» способностью обладает недиссоциированная форма хлорноватистой кислоты, образующаяся благодаря своей слабой способности к диссоциации, а также гипохлоритные ионы, образующиеся при частичной диссоциации хлорноватистой кислоты при наличии щелочной реакции [9].

При хлорировании воды происходит его частичное связывание с бактериями, водорослями и иным органическими веществами, такой хлор называется связанным. Остальная часть является свободным хлором и способствует дальнейшему окислению и

обеззараживанию воды при длительном хранении. В целях сохранения ее прозрачности и эпидемиологической безопасности [10].

Согласно требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 и ГОСТ 2874-73 содержание остаточного свободного хлора при хлорировании воды на станции водоподготовки должно составлять не менее 0,3 и не более 0,5 мг/л.

Несмотря на многочисленные преимущества, использование хлора сопряжено с таким недостатком, как образование побочных продуктов дезинфекции - тригалометанов (ТГМ) и галогенированных углеводородов, которые могут формироваться при взаимодействии хлора с органическими веществами в воде [11-12]. Некоторые из них являются причинами развития рака и других заболеваний при длительном потреблении [13].

Хлор в водопроводной воде при кипячении образует еще больше хлороогранических и других соединений данного вещества [14], а также диоксины – сильные яды.

Из всего вышесказанного следует, что извлечение свободного хлора из питьевой воды перед употреблением необходимое и обязательное условие для сохранения здоровья человека. Наиболее удобными и простыми в этом отношении являются кувшинные фильтры [15].

В связи с вышесказанным, цель работы заключалась в исследовании эффективности кувшинных фильтров по отношению уменьшения содержания остаточного свободного хлора на примере образцов водопроводной воды разных районов г. Казани.

Материалы и методы исследования

Исследования изменения качества воды проводились на фильтрах наиболее известных марок: «Аквафор» и «Барьер» [16-17] со стандартными наполнителями.

Образцы воды отбирались согласно требованиям ГОСТ 311861, ГОСТ 318862, ГОСТ 17.1.5.05 из городского водопровода семи районов Казани согласно таблицы 1, при условии отсутствия местных внутридомовых и внутриквартирных установок водоподготовки.

Таблица 1 – Месторасположение отобранных проб воды различных районов г. Казани

Table 1 – Location of selected water samples from different areas of Kazan

| № об-разца | 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 (Залес-ный) | ул. Красочная |

Определение содержания остаточного свободного хлора проводилось согласно методике ГОСТ 18190-72 «ВОДА ПИТЬЕВАЯ». Методы определения

содержания остаточного активного хлора» с помощью титрования метиловым оранжевым на приборе TitroLine 5000. Анализ проводился сразу же, в связи с тем, что согласно ГОСТ 18190 консервация пробы не допускается.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 показана диаграмма содержания остаточного хлора в исходной водопроводной воде. Среди образцов исходной водопроводной воды наибольшее содержание остаточного свободного хлора наблюдается у проб воды Ново-Савиновского, Приволжского и Кировского районов по 0,1 мг/л. В пробах воды остальных районов содержание остаточного хлора составило 0,06- 0,09 мг/л.

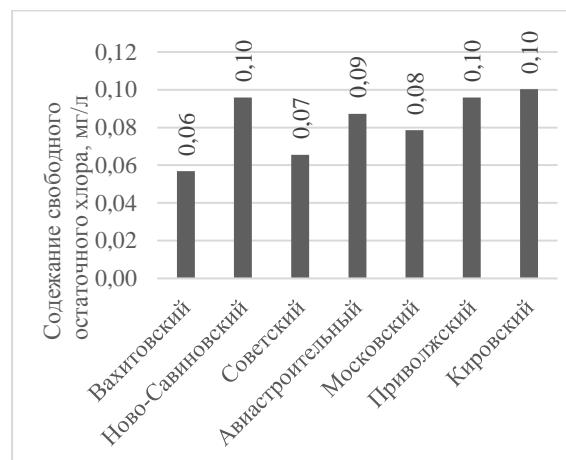


Рис. 1 – Содержание остаточного хлора в исходной водопроводной воде

Fig. 1 – Residual chlorine content in raw tap water

Использование фильтра Барьер (рис. 2) позволяет снизить содержание остаточного свободного хлора в среднем на 23-45 % по сравнению с содержанием остаточного хлора в исходной воде того же района г.Казани.

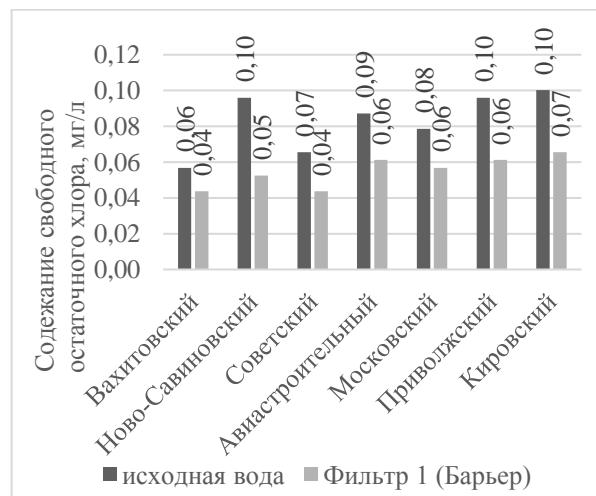


Рис. 2 – Содержание остаточного хлора в воде, после фильтрации в кувшинном фильтре через картридж марки «Барьер»

Fig. 2 – Residual chlorine content in water after filtration in a jug filter using a Barrier brand cartridge

При использовании фильтра Аквафор (рис. 2) содержание остаточного свободного хлора снижается в среднем на 10-32 % в зависимости от вида исходной воды.

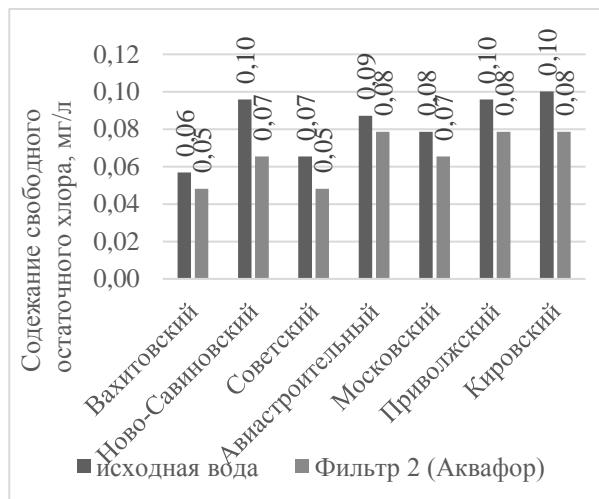


Рис. 3 – Содержание остаточного хлора в воде, после фильтрации в кувшинном фильтре через картридж марки «Аквафор»

Fig. 3 – Residual chlorine content in water after filtration in a jug filter using an Aquaphor cartridge

Заключение

В результате проведенного эксперимента было установлено:

- Использование фильтров кувшинного типа позволяет снизить содержание свободного остаточного хлора в среднем на 10-45 % в зависимости от вида фильтра и содержания свободного остаточного хлора в исходной воде.
- Применение фильтра Барьер позволяет снизить содержание остаточного свободного хлора на 23-45%.
- Использование фильтра Аквафор снижает содержание остаточного хлора на 10-32%.

На основании вышеизложенного, можно заключить, что использование кувшинных фильтров по отношению к свободному остаточному хлору эффективно и целесообразно, так как позволяет уменьшить содержание последнего на 10-45%.

Литература

- Бухтулова Е.В., Кузнецов Н.П., Стерхов В.А. [и др.], *Экология промышленного производства*, 2(94), 36-51 (2016).
- Лазарева Т.П., Макарчук Г.В., *Актуальные проблемы военно-научных исследований*, 7(8), 471-476 (2020).
- Иванова М.Т., *Мелиорация и водное хозяйство*, 6, 34-36 (2010).
- Волкова Е.А., Гладченко А.А., *Сборник научных трудов, посвященный 60-летию кафедры "Технологии, организации, экономики строительства и управления недвижимостью" Кубанского государственного технологического университета: Сборник научных статей*. – Краснодар: ИП Кабанов В.Б. (издательство "Новация"), 743-748 (2024).
- Mohd Aamir Mazhar, Nadeem A. Khan, Sirajuddin Ahmed, Afzal Husain Khan, Azhar Hussain, Rahisuddin, Fazlollah Changani, Mahmood Yousefi, Shahin Ahmadi, Viola Vambol, *Journal of Cleaner Production*, 273, (2020).

- Краснова Т.А., Сколубович Ю.Л., Гогина Е.С., Волков Д.Д., *Строительство: наука и образование*, 9, 3, 9 (2019).
- Ляшенко Н.В., Лепихова В.А., Шестак С.Г., Современные проблемы экологии: XXV международная научно-практическая конференция, Тула, 25 декабря 2020 года / Под общей редакцией В.М. Панарина. – Тула: Издательство "Инновационные технологии", 30-33 (2020).
- Петросян О.П., Кожевников А.Б., Горбунов А.К. [и др.], *Электронный журнал: наука, техника и образование*, 1(5), 195-215 (2016).
- Злобин Е.К., Злобин Д.Е., Злобина Т.Е., *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*, 12(120), 32-34 (2017).
- Карпов О.В., Уколов А.А., Гарафутдинов А.Р., *Измерительная техника*, 11, 51-55 (2011).
- Кучер Д.Е., III-й международный демографический форум "Демография и глобальные вызовы": Материалы форума, Воронеж, 23–25 мая 2024 года. Воронеж: Цифровая полиграфия, 178-184 (2024).
- Марченко Б.И., Дерябкина Л.А., Токарева К.С., *Фундаментальные и прикладные аспекты анализа риска здоровью населения - 2024: Материалы всероссийской научно-практической интернет-конференции молодых ученых и специалистов Роспотребнадзора с международным участием*, Пермь, 14–16 октября 2024 года. – Пермь: Федеральное бюджетное учреждение науки "Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения", 38-48 (2024).
- Занкевич В.А., Дроздова Е.В., Просвирякова И.А., Долгина Н.А., *Здоровье и окружающая среда: Сборник материалов международной научно-практической конференции*, Минск, 19–20 ноября 2020 года / Редакция: С.И. Сычик (главный редактор) [и др.]. – Минск: Белорусский государственный университет, 13-17 (2021).
- Чеглаков С.К., *Сборник научных трудов Новосибирского государственного технического университета*, 2(95), 75-81 (2019).
- Поплавная К.В., Воробьева Е.В., *Водоснабжение, химия и прикладная экология: Материалы Международной научно-практической конференции*, Гомель, 22 марта 2021 года / Под общей редакцией Е.Ф. Кудиной. – Гомель: Учреждение образования "Белорусский государственный университет транспорта", 76-78 (2021).
- Нессер А.Н., *Молодежная наука: инновации и технологии: Сборник материалов III региональной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов*, Великий Новгород, 15 мая 2024 года. – Великий Новгород: Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого, 164-168 (2024).
- Филина Я.А., Дунаева Е.А., Барботкина Е.С., Терлеев В.В. *Неделя науки ИСИ: Материалы всероссийской конференции в 3-х частях, СПб, 26–30 апреля 2021 года* / Инженерно-строительный институт Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого. Том Часть 1. – СПб: ФГБОУ "Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого", 257-259 (2021).

References

- Bukhtulova E.V., Kuznetsov N.P., Sterkhov V.A. [et al.], *Ecology of Industrial Production*, 2(94), 36-51 (2016).
- Lazareva T.P., Makarchuk G.V., *Current Issues in Military Scientific Research*, 7(8), 471-476 (2020).
- Ivanova M.T., *Land Reclamation and Water Management*, 6, 34-36 (2010).
- Volkova E.A., Gladchenko A.A., *Collection of scientific works dedicated to the 60th anniversary of the Department of Technology, Organization, Economics of Construction and Real Estate Management of Kuban State Technological University: Collection of scientific articles*. – Krasnodar: IP Kabanov V.B. (Novation Publishing House), 743-748 (2024).

5. Mohd Aamir Mazhar, Nadeem A. Khan, Sirajuddin Ahmed, Afzal Husain Khan, Azhar Hussain, Rahisuddin, Fazlollah Changani, Mahmood Yousefi, Shahin Ahmadi, Viola Vambol, *Journal of Cleaner Production*, 273, (2020).
6. Krasnova T.A., Skolubovich Yu.L., Gogina E.S., Volkov D.D., *Construction: Science and Education*, 9, 3, 9 (2019).
7. Lyashenko N.V., Lepikhova V.A., Shestak S.G., *Contemporary Problems of Ecology: XXV International Scientific and Practical Conference*, Tula, December 25, 2020 / Edited by V.M. Panarin. – Tula: Innovative Technologies Publishing House, 30-33 (2020).
8. Petrosyan O.P., Kozhevnikov A.B., Gorbunov A.K. [et al.], *Electronic Journal: Science, Technology and Education*, 1(5), 195-215 (2016).
9. Zlobin E.K., Zlobin D.E., Zlobina T.E., *Water purification. Water treatment. Water Supply*, 12(120), 32-34 (2017).
10. Karpov O.V., Ukolov A.A., Garafutinov A.R., *Measuring Technology*, 11, 51-55 (2011).
11. Kucher D.E., *III International Demographic Forum “Demography and Global Challenges”*: Forum materials, Voronezh, May 23–25, 2024. Voronezh: Digital Printing, 178-184 (2024).
12. Marchenko B.I., Deryabkina L.A., Tokareva K.S., *Fundamental and Applied Aspects of Public Health Risk Analysis - 2024: Proceedings of the All-Russian Scientific and Practical Internet Conference of Young Scientists and Specialists of Rospotrebnadzor with International Participation*, Perm, October 14–16, 2024. – Perm: Federal Budgetary Institution of Science “Federal Scientific Center for Medical and Preventive Technologies for Public Health Risk Management,” 38–48 (2024).
13. Zankovich V.A., Drozdova E.V., Prosviryakova I.A., Dolgina N.A., *Health and the Environment: Collection of materials from the international scientific and practical conference*, Minsk, November 19–20, 2020 / Editorial board: S.I. Sytch (chief editor) [et al.]. – Minsk: Belarusian State University, 13–17 (2021).
14. Cheglakov S.K., *Collection of Scientific Papers of Novosibirsk State Technical University*, 2(95), 75-81 (2019).
15. Poplavnaya K.V., Vorobyova E.V., *Water Supply, Chemistry and Applied Ecology Materials of the International Scientific and Practical Conference*, Gomel, March 22, 2021 / Edited by E.F. Kudin. – Gomel: Educational Institution “Belarusian State University of Transport”, 76-78 (2021).
16. Nesser A.N., *Youth Science: Innovations and Technologies: Collection of materials from the III Regional Scientific and Practical Conference of Young Scientists and Specialists*, Veliky Novgorod, May 15, 2024. – Veliky Novgorod: Yaroslav-the-Wise Novgorod State University, 164-168 (2024).
17. Filina, Y.A., Dunaeva, E.A., Barbotkina, E.S., Terleev, V.V. *ISI Science Week: Proceedings of the All-Russian Conference in 3 parts, St. Petersburg, April 26–30, 2021* / Engineering and Construction Institute of Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University. Volume Part 1. – St. Petersburg: Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,” 257-259 (2021).

© Е. Ю. Ермилова – канд. техн. наук, доцент каф. «Водоснабжение и водоотведение», Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Казань, Россия, lizabeta_91@list.ru; А. С. Зиганшина – канд. хим. наук, доцент каф. ТПМ, Казанский национальный исследовательский технологический университет, aygul.ziganshina.89@mail.ru

© Е. Yu. Ermilova – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, Department of Water Supply and Sanitation, Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia, lizabeta_91@list.ru, А. S. Ziganshina – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of the Plastics Technology department, Kazan National Research Technological University, aygul.ziganshina.89@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 31.07.25.

Дата принятия рукописи в печать – 05.08.25.

В. В. Харьков, К. З. Лаврова, А. Н. Николаев

МЕТОД РАСЧЕТА ГИДРАВЛИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ВИХРЕВЫХ УСТРОЙСТВ

Ключевые слова: перепад давления, центробежная форсунка, закрученное течение.

Конструкция вихревых устройств для проведения различных тепломассообменных и сепарационных процессов должна обеспечивать достижение максимальной эффективности при минимальных энергетических затратах, поэтому задача определения их гидравлического сопротивления является актуальной как при разработке новых устройств или модернизации уже действующих технологических установок, так и при решении задач оптимизации их работы. В работе представлен метод расчета гидравлического сопротивления вихревых устройств на основе схемы центробежной форсунки, согласно которой среда считается идеальной, а течение в форсунке – потенциальным, с разрывом сплошности потока вдоль поверхности радиуса вихря. Расчетная область была разбита на три характерные зоны: поступательного течения на входе в устройство, закрученного течения на выходе из устройства, истечения закрученного течения. Для каждой зоны приводятся выражения для определения полного давления. Получена расчетная зависимость для определения коэффициента гидравлического сопротивления устройств с умеренной круткой потока, который определяется коэффициентом крутки потока, относительным радиусом поверхности разрыва течения и геометрией завихрителя. Представлены результаты расчета коэффициентов гидравлического сопротивления устройств вихревого типа в критическом (на основании принципа максимального расхода) и подкритическом режимах истечения (по условию минимума кинетической энергии закрученного потока и по условию потенциальности течения). Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными показало, что полученная зависимость универсальна и пригодна для расчета коэффициента гидравлического сопротивления устройств с закрученным течением газа, когда влиянием дисперсной фазы на гидравлическое сопротивление устройств можно пренебречь.

V. V. Khar'kov, K. Z. Lavrova, A. N. Nikolaev

CALCULATION OF HYDRAULIC RESISTANCE OF VORTEX DEVICES

Keywords: pressure drop, centrifugal nozzle, swirling flow.

The design of vortex devices for carrying out various heat and mass transfer and separation processes should ensure the achievement of maximum efficiency with minimum energy costs; therefore, the task of determining their hydraulic resistance is relevant both when developing new devices or modernizing existing technological installations, and when solving the problems of optimizing their operation. The paper presents a method for calculating the hydraulic resistance of vortex devices based on the scheme of a centrifugal nozzle, according to which the medium is considered ideal and the flow in the nozzle is potential, with a break in flow continuity along the surface of the vortex radius. The calculation area was divided into three characteristic zones: the forward flow at the entrance to the device, the torsional flow at the outlet of the device, and the outflow of the swirling flow. Dependences are provided for each zone to determine the total pressure. A calculated relationship was obtained to determine the coefficient of hydraulic resistance of devices with moderate flow twist, which is determined by the coefficient of flow twist, the relative radius of the flow rupture surface, and the geometry of the swirler. The results of calculation of coefficients of hydraulic resistance of vortex-type devices in critical (on the basis of maximum flow rate principle) and subcritical modes of flow (by the condition of minimum kinetic energy of swirled flow and by the condition of potential of flow) are presented. Comparison of the calculation results with experimental data showed that the obtained relationship is universal and suitable for calculating the coefficient of hydraulic resistance of devices with swirling gas flow, when the influence of the dispersed phase on the hydraulic resistance of devices can be neglected.

Для тепломассообменных и сепарационных процессов в различных отраслях промышленности наличие вихревых течений, возникающих внутри технологических устройств, способствует интенсификации этих процессов [1–4]. Гидравлическое сопротивление является одной из важнейших гидродинамических характеристик вихревых устройств, которая характеризует затраты энергии газового потока на проведение основного процесса. Также при проектировании схем технологической обвязки вихревых устройств необходимо знание величины их гидравлических потерь.

Большое разнообразие конструкций вихревых устройств (полые, пористые, одноступенчатые, многоступенчатые, и др.), их завихрителей (тангенциальные, аксиальные, улиточные и др.), вспомогательных узлов (подачи жидкости, сепарации и др.), режимных условий их работы предопределило тот факт, что рас-

чет гидравлического сопротивления обычно выполняется с помощью эмпирических зависимостей. Однако точность таких зависимостей ограничена рамками эксперимента, по результатам которых они были получены. Поэтому необходимость разработки достаточно обоснованного и приемлемого в многочисленных практических случаях метода расчета гидравлических потерь в вихревых устройствах является актуальной [4–8].

В качестве основы для разработки такого метода предлагается взять теорию центробежной форсунки [9], в которой описан способ задания структуры закрученного течения, который позволяет получить аналитическую зависимость для расчета величины гидравлических потерь в форсунке. Предполагается, что гидравлические потери в форсунке целиком и полностью обусловлены сопротивлением формы и определяются величиной полного напора жидкости на входе в форсунку. При этом жидкость считается

идеальной, а течение в форсунке – потенциальным, с разрывом сплошности потока вдоль поверхности радиуса вихря. Данный метод успешно используется при определении величины энергетических потерь в вихревых технологических камерах, циклонных топках и аппаратах циклонного типа [10–13], т.е. в условиях интенсивной крутки газового потока, и не содержит принципиальных моментов, которые могли бы препятствовать его применению при расчете гидравлического сопротивления вихревых устройств с умеренной круткой потока.

Целью работы является разработка универсального метода расчета гидравлического сопротивления вихревых устройств на основе теории центробежной форсунки.

Рассмотрим вихревое устройство установленное по ходу движения газового потока (рис. 1).

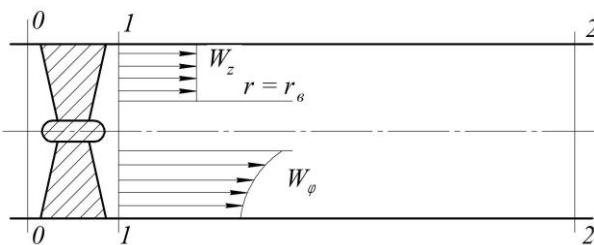


Рис. 1 – Расположение характерных сечений и структура потока за вихревым устройством

Fig. 1 – Location of characteristic sections and flow structure behind a vortex device

Выделим в потоке три характерных сечения. Сечение 0–0 соответствует поступательному потоку на входе в вихревое устройство. Если набегающий поток является равномерным, то величина полного давления в данном сечении P_0 рассчитывается по формуле

$$P_0 = p_0 + \frac{\rho_r W_{z0}^2}{2} = p_0 + \frac{G^2}{2\rho_r (\pi R^2)^2}, \quad (1)$$

где p_0 – статическое давление; ρ_r – плотность газа; G – массовый расход газа; R – радиус рабочей зоны устройства.

Сечение 1–1 соответствует закрученному течению на выходе вихревого устройства. В соответствии со схемой центробежной форсунки будем считать, что поле течения за завихрителем устройства является потенциальным. В таком потоке распределения компонент вектора скорости (тангенциальной W_ϕ , осевой W_z , радиальной W_r) подчиняются зависимостям (2), а течение происходит в кольцевом пространстве $r_e \leq r \leq R$

$$W_{\phi1} = W_{\phi0} R/r; \quad W_{z1} = \frac{G}{\rho_r \pi (R^2 - r_e^2)}; \quad W_{r1} = 0, \quad (2)$$

где $W_{\phi0}$ – тангенциальная скорость на периферии течения ($r = R$); r_e – радиус вихря.

Для закрученных течений, равновесных в радиальном направлении, величина центробежной силы уравновешивается силой градиента статического давления по радиусу течения

$$\frac{\partial p}{\partial r} = \rho_r \frac{W_\phi^2}{r}. \quad (3)$$

Данное соотношение позволяет получить распределение статического давления по радиусу вихревого течения по заданному распределению тангенциальной скорости. Для выбранного сечения имеем

$$p_1 = p_e + \frac{1}{2} \rho_r W_{\phi0}^2 R^2 \left(\frac{1}{r_e^2} - \frac{1}{r^2} \right), \quad (4)$$

где p_e – величина статического давления на поверхности разрыва сплошности течения, $r = r_e$.

Определим величину полного давления в сечении 1–1 в виде

$$P_1 = p_1 + \frac{1}{2} \rho_r W_{z1}^2 + \frac{1}{2} \rho_r W_{r1}^2 = \\ = p_e + \frac{\rho_r W_{\phi0}^2 R^2}{2r_e^2} + \frac{G^2}{2\rho_r \pi^2 (R^2 - r_e^2)}. \quad (5)$$

Сечение 2–2 соответствует зоне истечения закрученного течения. Если истечение происходит в полу бесконечную среду, где происходит полное торможение потока, то

$$P_2 = p_2. \quad (6)$$

Если истечение происходит в трубу радиуса R , то

$$P_2 = p_2 + \frac{\rho_r W_{z2}^2}{2} = p_2 + \frac{G^2}{2\rho_r (\pi R^2)^2}. \quad (7)$$

В дальнейшем будем использовать первый случай.

В выражения для определения величин полных давлений входит ряд неизвестных статических давлений p_0 , p_e , p_2 . Для их нахождения выберем точку отсчета давлений, например, в сечении 2–2

$$p_2 = B. \quad (8)$$

Так как величина статического давления на поверхности разрыва течения ($r = r_e$) равна величине статического давления в зоне истечения потока, то

$$p_e = p_2 = B. \quad (9)$$

Примем также к сведению, что величины полных давлений до и после завихрителя вихревого элемента отличаются лишь на величину потерь трения, собственно, в завихрителе. Причем величина этих потерь согласно [13] незначительна и ей можно пренебречь, как это делалось в выбранной теории центробежной форсунки [9–11]. Тогда

$$P_0 = P_1; \quad p_0 = P_1 - \frac{G^2}{2\rho_r (\pi R^2)^2}. \quad (10)$$

Определим коэффициент гидравлического сопротивления вихревого устройства как местного сопротивления по формуле

$$\zeta_{BX} = \frac{2(P_0 - P_2)}{\rho_r W_{ex}^2}, \quad (11)$$

где W_{ex} – среднерасходная скорость в живом сечении завихрителя.

С учетом связей, приведенных ранее для полных и статических давлений, получим

$$\zeta_{BX} = \frac{W_{\phi0}^2}{W_{ex}^2} \frac{1}{x^2} + \frac{A^2}{(1-x^2)^2}, \quad (12)$$

где $x = r_e / R$ – относительный радиус поверхности разрыва течения; $A = F_{\alpha x} / \pi R^2$ – коэффициент крутки или доля живого сечения завихрителя; $F_{\alpha x}$ – площадь входного сечения завихрителя.

Значение тангенциальной скорости на периферии потока выразим через среднерасходную скорость в живом сечении завихрителя и коэффициент восстановления скорости по выражению [14]

$$\varepsilon_o = W_{\phi o} / W_{\alpha x}. \quad (13)$$

Коэффициент восстановления скорости определяется только геометрией завихрителей. Для тангенциальных завихрителей $\varepsilon_o \approx 1$, для аксиальных

$\varepsilon_o = \cos \beta_{\perp}$, где β_{\perp} – угол наклона лопастей к плоскости завихрителя. С учетом зависимости (13) выражение (12) преобразуется к виду

$$\zeta_{bx} = \frac{\varepsilon_o^2}{x^2} + \frac{A^2}{(1-x^2)^2}. \quad (14)$$

Согласно [15] выделяют три режима истечения жидкости из форсунки: сверхкритический, критический и подкритический. Отличие режимов заключается в разных энергетических уровнях закрученного потенциального движения жидкости при заданном расходе, моменте количества жидкости, величине полного напора. Смена режима обусловлена величиной подпора потока снизу по течению, а точнее положением в потоке гидравлического прыжка – зоны энергетического разрыва течения. Изменение режимов течения проявляется в изменении структуры потока: профилей скорости и статического давления, положении поверхности радиуса вихря.

Таким образом, по формуле (14) величина коэффициента гидравлического сопротивления вихревого устройства существенно зависит от положения поверхности разрыва течения x . Величина x связана со степенью крутки потока и может быть найдена лишь на основании дополнительных гипотез: максимального расхода (минимума гидравлического сопротивления устройства) [9, 10], минимума кинетической энергии [11] и т.д.

Сверхкритический режим наблюдается тогда, когда длина сопла форсунки минимальна, т.е. при отсутствии подпора снизу по течению. Область потенциального вращения потока в этом режиме невелика и значение радиуса вихря является максимальным.

В критическом режиме положение поверхности радиуса вихря смещается к центру вращения потока, и величина r_e может быть найдена по коэффициенту крутки или по основной геометрической характеристике центробежной форсунки на основании принципа максимального расхода [9]

$$\frac{d\zeta_{bx}}{dx} = 0. \quad (15)$$

Выполнив дифференцирование выражения (14), получаем искомую зависимость для определения величины x

$$A^2 = \frac{\varepsilon_o^2 (1-x^2)^3}{2x^4}. \quad (16)$$

В подкритическом режиме происходит дальнейшее расширение области потенциального вращения, а значение радиуса вихря может быть найдено либо по условию минимума кинетической энергии закрученного потока [11]

$$A^2 = \frac{(1-x^2)^2 + 2x^2(1-x^2)\ln x}{2x^4}, \quad (17)$$

либо по условию потенциальности течения идеальной жидкости в форсунке с бесконечно длинным соплом, т.е. когда гидравлический прыжок является существенно подтопленным [16]

$$A^2 = \frac{2(1-x^2)^3}{x^2 \left[2x^2 + \frac{16}{3} + \sqrt{\left(2x^2 + \frac{16}{3} \right)^2 + \frac{52}{3}x^4} \right]}. \quad (18)$$

По зависимости (14) были выполнены расчеты коэффициентов гидравлического сопротивления устройств вихревого типа, представленные на рис. 2. Результаты расчетов были сопоставлены с данными экспериментов [17, 18].

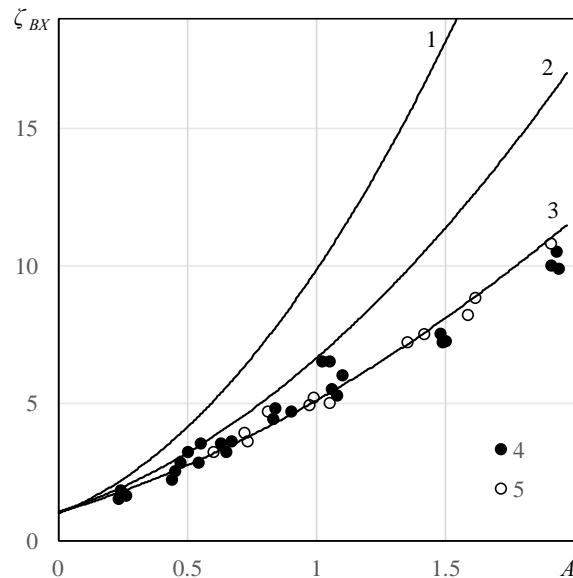


Рис. 2 – Зависимость гидравлического сопротивления вихревых устройств от коэффициента крутки при $\varepsilon_0 = 1$, расчет r_e : по формулам 18 (1), 17 (2), 16 (3). Точки – экспериментальные данные [17] (4), [18] (5)

Fig. 2 – Dependence of hydraulic resistance of vortex devices on the twist factor at $\varepsilon_0 = 1$, calculation of r_e : according to formulas 18 (1), 17 (2), 16 (3). Points – experimental data [17] (4), [18] (5)

Согласно рис. 2, движение закрученного потока в экспериментальных работах соответствует критическому режиму, что соотносится с расчетными данными по гидравлическому сопротивлению для относительного радиуса вихря, полученного с помощью формулы (16). Таким образом, зависимость (14) пригодна для расчета коэффициента гидравлического сопротивления устройств с закрученным течением газа, когда влиянием дисперсной фазы на гидравлическое сопротивление устройств можно пренебречь.

Заключение

Был предложен метод расчета гидравлического сопротивления устройств вихревого типа на основе теории центробежной форсунки. Получена зависимость для нахождения коэффициента гидравлического сопротивления, который существенно зависит от положения поверхности разрыва течения, и от степени крутки потока. Сравнение результатов расчета гидравлического давления по полученной зависимости для различных режимов и экспериментальных данных доказало правомерность ее применения и универсальность для большинства устройств с закрученным течением, соответствующим критическому режиму истечения.

В дальнейшем планируется оценить влияние предварительной закрутки газового потока на гидравлическое сопротивление вихревых устройств, что особенно важно для многоступенчатых устройств при переходе с нижележащей ступеней на вышележащую.

Литература

1. A. Kourou, S. Chen, Y. Ouyang, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 46, Article 101056 (2024). DOI: 10.1016/j.coche.2024.101056.
2. А.Р. Галимова, В.Э. Зинуров, А.В. Дмитриев, В.В. Харьков, *Вестник технологического университета*, 24, 3, 50–54 (2021).
3. G. Chen, G. Jiang, L. Tang, N. Li, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 158, Article 107907 (2024). DOI: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2024.107907
4. В.В. Харьков, А.Н. Николаев, *Химическая промышленность сегодня*, 1, 16–21 (2017).
5. V.E. Zinurov, R.Ya. Bikkulov, O.S. Dmitrieva, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 58, 3, 832–837 (2024). DOI: 10.1134/S0040579524601420.
6. Д.В. Андреева, И.Ю. Сахаров, И.А. Махоткин, *Вестник Технологического университета*, 26, 11, 63–67 (2023). DOI: 10.55421/1998-7072_2023_26_11_63.
7. А.Н. Николаев, В.В. Харьков, *Вестник технологического университета*, 18, 18, 130–132 (2015).
8. Н.А. Войнов, А.В. Богаткова, Н.В. Дерягина, *Химия растительного сырья*, 1, 335–342 (2022).
9. Г.Н. Абрамович, *Прикладная газовая динамика*. ГИТЛ, Москва, 1953. 736 с.
10. Г.Ф. Кнорре, К.М. Арефьев, А.Г. Блох, *Теория топочных процессов*. Энергия, Москва, 1966. 491 с.
11. М.А. Гольдштик, А.К. Деонтьев, И.И. Палеев, *Теплоэнергетика*, 2, 40–45 (1961).
12. В.В. Талаквадзе, *Теплоэнергетика*, 2, 45–49 (1961).
13. В.П. Приходько, Ю.И. Дытнерский, Л.П. Холпанов, Е.В. Козловский, *TOHT*, 23, 1, 94–100 (1989).
14. А.А. Овчинников, В.В. Харьков, *Вестник Казанского технологического университета*, 17, 23, 322–325 (2014).
15. Д.Г. Пажи, А.М. Прахов, Б.Б. Равикович, *Форсунки в химической промышленности*. Химия, Москва, 1971. 220 с.
16. М.А. Гольдштик, Г.П. Зыкин, Ю.И. Петухов, В.Н. Сорокин, *Журнал прикладной механики и технической физики*, 4, 107–111 (1969).
17. B.I. Azzopardi, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 22, 9, 1245–1279 (1979).
18. Ю.Ф. Коротков, Н.А. Николаев, А.М. Николаев, *Труды КХТИ*, 45, 26–31 (1970).

References

1. A. Kourou, S. Chen, Y. Ouyang, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 46, Article 101056 (2024). DOI: 10.1016/j.coche.2024.101056.
2. A.R. Galimova, V.E. Zinurov, A.V. Dmitriev, V.V. Khar'kov, *Herald of Technological University*, 24, 3, 50–54 (2021).
3. G. Chen, G. Jiang, L. Tang, N. Li, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 158, Article 107907 (2024). DOI: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2024.107907
4. V.V. Khar'kov, A.N. Nikolaev, *Himicheskaya promyshlennost' segodnya*, 1, 16–21 (2017).
5. V.E. Zinurov, R.Ya. Bikkulov, O.S. Dmitrieva, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 58, 3, 832–837 (2024). DOI: 10.1134/S0040579524601420.
6. D.V. Andreeva, I.YU. Saharov, I.A. Mahotkin, *Herald of Technological University*, 26, 11, 63–67 (2023). DOI: 10.55421/1998-7072_2023_26_11_63.
7. A.N. Nikolaev, V.V. Khar'kov, *Herald of Technological University*, 18, 18, 130–132 (2015).
8. N.A. Vojnov, A.V. Bogatkova, N.V. Deryagina, *Himiya rastitel'nogo syr'ya*, 1, 335–342 (2022).
9. G.N. Abramovich, *Prikladnaya gazovaya dinamika*. GITTL, Moscow, 1953. 736 s.
10. G.F. Knorre, K.M. Aref'ev, A.G. Bloh, *Teoriya topochnyh processov*. Energiya, Moscow, 1966. 491 s.
11. M.A. Gol'dshtik, A.K. Deont'ev, I.I. Paleev, *Teploenergetika*, 2, 40–45 (1961).
12. V.V. Talakvadze, *Teploenergetika*, 2, 45–49 (1961).
13. V.P. Prihod'ko, YU.I. Dytnereskij, L.P. Holpanov, E.V. Kozlovskij, *TOHT*, 23, 1, 94–100 (1989).
14. A.A. Ovchinnikov, V.V. Khar'kov, *Herald of Kazan Technological University*, 17, 23, 322–325 (2014).
15. D.G. Pazhi, A.M. Prahov, B.B. Ravikovich, *Forsunki v himicheskoy promyshlennosti*. Himiya, Moscow, 1971. 220 s.
16. M.A. Gol'dshtik, G.P. Zyk, YU.I. Petuhov, V.N. Sorokin, *ZHurnal prikladnoj mehaniki i tekhnicheskoy fiziki*, 4, 107–111 (1969).
17. B.I. Azzopardi, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 22, 9, 1245–1279 (1979).
18. YU.F. Korotkov, N.A. Nikolaev, A.M. Nikolaev, *Trudy KKhTI*, 45, 26–31 (1970).

© В. В. Харьков – к.т.н., доцент кафедры Оборудования пищевых производств (ОПП), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, v.v.kharkov@gmail.com; К. З. Лаврова – ассистент кафедры ОПП, КНИТУ, kamilavrova@mail.ru; А. Н. Николаев – д.т.н., заведующий кафедрой ОПП, КНИТУ, andr_nik_nik@rambler.ru.

© V. V. Khar'kov – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, Department of Food Production Equipment (FPE), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, v.v.kharkov@gmail.com; К. З. Лаврова – Assistant, the FPE department, KNRTU, kamilavrova@mail.ru; А. Н. Николаев – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Head of the FPE department, KNRTU, andr_nik_nik@rambler.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 15.04.25.
Дата принятия рукописи в печать – 15.06.25.

Д. И. Киргизов, Э. Р. Асадуллин

ЭЛЕКТРОДНЫЙ НАГРЕВАТЕЛЬ НА КАБЕЛЕ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРОХОДНОГО СЕЧЕНИЯ НКТ В СКВАЖИНАХ

Ключевые слова: электрохимический нагрев, депарафинизация, оптимизация проходимости НКТ, удаление отложений, повышение эффективности добычи.

В рамках проведенного исследования был разработан новый метод восстановления пропускной способности насосно-компрессорных труб (НКТ) в нефтяных и газовых скважинах, базирующийся на использовании специализированного оборудования для электрохимического нагрева. Данный прибор представляет собой скважинный снаряд диаметром 30 мм, оснащенный специальными сменными лезвиями и скребками, расположенными в нижней части устройства. Спуск прибора осуществляется посредством геофизического кабеля, что обеспечивает возможность эффективного нагрева и удаления отложений со стенок труб, способствуя увеличению проходного сечения НКТ. Принцип работы устройства заключается в передаче тепловой энергии от нагретого электролита, находящегося внутри прибора, к нижнему скребку. Благодаря этому процессу удается эффективно очищать внутреннюю поверхность труб от различных типов загрязнений и осадков. В ходе выполнения проекта была создана полная конструкторская документация, на основе которой впоследствии изготовили опытный образец скважинного прибора и наземного источника питания. Кроме того, проведены обширные исследования по выбору оптимального состава и концентрации электролита, а также определению наиболее подходящего материала электрода для обеспечения максимальной эффективности процесса очистки. Статья содержит подробное описание проведенных экспериментов, направленных на определение параметров для достижения наилучших результатов при очистке внутренних поверхностей НКТ. Также представлена схема наземного регулируемого источника питания, обеспечивающего стабильную работу скважинного прибора, и детальная конструкция нижней части устройства. Полученные научные результаты нашли свое отражение в патенте на изобретение под номером 2821484, что подтверждает уникальность предложенных технических решений и их высокую практическую ценность. Таким образом, разработанный метод и оборудование позволяют значительно повысить эффективность эксплуатации нефтегазовых скважин за счет улучшения пропускной способности НКТ, что способствует снижению затрат на обслуживание и увеличение производительности добычи углеводородов.

D. I. Kirgizov, E. R. Asadullin

AN ELECTRODE HEATER ON A CABLE FOR RESTORING THE FLOW SECTION OF TUBING IN WELLS

Keywords: electrochemical heating, dewaxing, optimization of tubing patency, sediment removal, improvement of production efficiency.

As part of the study, a new method was developed to restore the throughput capacity of pump and compressor pipes (PCP) in oil and gas wells, based on the use of specialized equipment for electrochemical heating. This device is a downhole tool with a diameter of 30 mm, equipped with special interchangeable blades and scrapers located at the bottom of the device. The tool is lowered using a geophysical cable, which allows for effective heating and removal of deposits from the walls of the pipes, thereby increasing the flow area of the tubing string. The operating principle of the device involves transferring thermal energy from heated electrolyte inside the tool to the lower scraper. Through this process, it is possible to effectively clean the inner surface of the pipes from various types of contaminants and sediments. During the project, complete design documentation was created, based on which an experimental sample of the downhole tool and ground power source were subsequently manufactured. In addition, extensive research was conducted to select the optimal composition and concentration of the electrolyte, as well as to determine the most suitable electrode material to ensure maximum cleaning efficiency. The article provides a detailed description of experiments aimed at determining the ideal parameters for achieving the best results when cleaning the internal surfaces of tubing strings. It also presents a diagram of a regulated ground power supply that ensures stable operation of the downhole tool, and a detailed design of the lower part of the device. The scientific results obtained are reflected in patent number 2821484, confirming the uniqueness of the proposed technical solutions and their high practical value. Thus, the developed method and equipment can significantly increase the efficiency of oil and gas well operations by improving the flow capacity of the tubing string, which helps reduce maintenance costs and increase hydrocarbon production.

Введение

В настоящей работе представлен инновационный метод восстановления проходимости насосно-компрессорных труб (НКТ) во всех типах скважинах (нагнетательных и добывающих), в том числе, оснащенных электроцентробежными насосами (ЭЦН). Метод основан на применении специализированного прибора для электрохимического нагрева, который доставляется в скважину с помощью геофизического кабеля и

позволяет эффективно удалять асфальто-смолопарафиновые отложения (АСПО) с внутренних стенок труб. Прибор позволяет создавать в НКТ проходные каналы выбранного сечения.

Разработка данного метода была обусловлена необходимостью решения специфической задачи: увеличения проходного сечения НКТ без длительной остановки добычи и с минимальным риском повреждения ЭЦН. Применение стандартных методов (механическая очистка, химические реагенты) в данном случае затруднено или

невозможно в силу конструктивных особенностей скважин с ЭЦН. Особенностью этой задачи является необходимость использования специального оборудования, которое не повредит ЭЦН и не приведет к дорогостоящему ремонту. Стандартные автоматические и механические скребки на проволоке не подходят для этой цели, поскольку существует риск обрыва проволоки и падения скребка на ЭЦН, что может привести к простою скважины и значительным финансовым потерям. Поэтому все работы должны проводиться с использованием устьевого лубрикатора.

Предлагаемый метод электрохимического нагрева обладает рядом преимуществ:

- высокая эффективность удаления АСПО;
- минимальный риск повреждения скважинного оборудования;
- возможность проведения работ без остановки добычи;
- относительная простота и низкая стоимость оборудования.

В рамках научно-исследовательской работы НИОКР7481 была поставлена задача разработать специальный инструмент для восстановления проходного сечения НКТ, который можно использовать силами бригад геофизики с помощью стандартного геофизического подъёмника (ПКС). При этом должна была предусмотрена возможность автономной работы от дизель генератора.

После тщательного анализа научно-технической информации и оценки различных методов, мы пришли к выводу, что наиболее эффективным подходом к решению этой проблемы является метод концевого электрического прогрева на кабеле [1,2,3]. В частности, мы решили использовать электродный нагреватель, который отличается высокой надежностью и низкими затратами на обслуживание. Этот метод позволяет проводить регулярные профилактические работы по увеличению проходного сечения насосно-компрессорных труб (НКТ), что, в свою очередь, увеличивает межремонтный период и снижает затраты на ремонт.

В результате исследования были разработаны конструкции скважинных электродных нагревателей различных диаметров, проведен подбор оптимального электролита и материалов электродов, а также создан новый наземный блок питания, обеспечивающий эффективную и безопасную работу системы на мощности до 10 КВт. Это позволило создать эффективные и надежные электродные нагреватели, которые могут быть использованы для увеличения проходного сечения НКТ в различных условиях.

Разработанный электродный нагреватель предназначен для работы в сложных условиях добывающих скважин, где он подвергается воздействию высоких температур (до 120 °C), агрессивных компонентов скважинной среды (сероводород (H₂S), плавиковая и соляные кислоты), а также циклической катодно-анодной поляризации от однофазной промышленной электросети 220 В. В таких условиях к материалам нагревателя предъявляются особые требования. Для

изготовления электродов была выбрана специализированная нержавеющая сталь, обладающий не только высокой коррозионной стойкостью и электропроводностью, но и способностью выдерживать длительное воздействие переменного тока без значительной деградации [4,5,6].

Применяемый в приборе электролит также должен соответствовать ряду строгих требований:

- высокой электропроводностью для эффективного протекания тока и генерации тепла;
- химической совместимостью с материалом электродов для предотвращения коррозии и обеспечения стабильности системы;
- устойчивость к высоким температурам и длительному воздействию переменного тока без изменения своих свойств и состава [7,8].

В качестве электролита используется разработанный нами уникальный состав, который полностью удовлетворяет перечисленным требованиям.

Тщательный подбор материалов и состава электролита позволил создать нагреватель, способный эффективно и надежно функционировать в течение длительного времени в сложных условиях скважинной эксплуатации.

Увеличение объема электролита является одним из способов повышения мощности нагревателя [9]. С ростом объема пропорционально увеличивается рабочая площадь электродов, что влечет за собой увеличение тока. Как видно из рисунка 1, величина тока кипения также демонстрирует синхронный рост с увеличением объема электролита. Однако чрезмерное увеличение тока может привести к нежелательным последствиям: нарушению оптимального режима работы наземного блока питания и его перегреву. Таким образом, для достижения максимальной мощности нагревателя при минимальном риске перегрева необходимо найти оптимальное соотношение тока и напряжения блока питания. Эта задача потребовала проведения тщательных расчётов и экспериментального определения оптимальных параметров работы нагревателя [10,11].

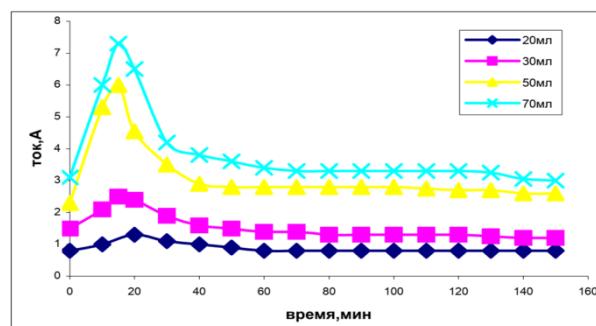


Рис. 1 – Зависимость тока от времени нагрева и объема электролита в открытом цилиндрическом электролизере с центральным электродом

Fig. 1 – Dependence of current on heating time and electrolyte volume in an open cylindrical electrolyzer with a central electrode

В ходе экспериментальных исследований было выявлено влияние различных факторов на процесс кипения электролита в ионном нагревателе. При пропускании переменного тока высокой плотности (более 1 А/см²) через ограниченный объём электролита наблюдался интенсивный режим кипения с образованием крупных пузырьков пара. В этом режиме фиксировалось значительное снижение силы тока после начала кипения, а также нелинейная зависимость силы тока от электропроводности электролита. Для оптимизации процесса кипения и повышения стабильности работы нагревателя были проведены дополнительные исследования. В результате было установлено, что снижение плотности тока, увеличение объёма электролита и интенсификация теплоотвода с поверхности нагревателя способствуют формированию более стабильного режима кипения с мелкими пузырьками пара. При этом зависимость силы тока от времени приобретает более плавный характер без резких пиков, что свидетельствует о повышении устойчивости работы нагревателя.

В результате проведённых исследований был синтезирован комплексный электролит для ионного нагревателя, в полной мере отвечающий эксплуатационным требованиям и обеспечивающий стабильную и надёжную работу устройства. Важным преимуществом данного электролита является сохранение материала электрода в процессе эксплуатации. Кроме того, мы определили оптимальное количество электролита, которое необходимо заливать в скважинный нагреватель, чтобы получить оптимальный ток в диапазоне 12-18 А. Это позволяет наземному блоку питания работать при максимальном выходном напряжении (600 В) без риска критического перегрева, что обеспечивает высокую эффективность и надежность системы в целом.

Анализ существующих электродных нагревателей старой конструкции, используемых в производственном подразделении, показал, что значительная часть электрической энергии не доходила до нагревателя и рассеивалась, нагревая геофизический кабель. Это было вызвано неоптимальной схемой наземного источника питания и неправильным количеством электролита. В результате, эффективность восстановления проходного сечения составляла менее 75%. Основной причиной этого была почти одинаковая электрическая проводимость нагревателя и геофизического кабеля, что приводило к равномерному распределению подводимой энергии между ними. Это, в свою очередь, вызывало плавление изоляции кабеля и снижало общую эффективность системы. Чтобы решить эту проблему, в рамках научно-исследовательской работы был разработан новый наземный блок электрического питания для скважинного нагревателя, который обеспечивает более эффективное и безопасное распределение энергии. Новый наземный блок питания способен выдавать мощность до 10 кВт и обеспечивает оптимальную передачу энергии по геофизическому кабелю к

электрохимическому нагревателю благодаря регулировке напряжения. Одним из ключевых улучшений является повышение сетевого напряжения с 220 В до 600 В, что позволяет снизить потери энергии в кабеле. Кроме того, было оптимизировано количество электролита, что также способствовало повышению эффективности системы в целом. Блок питания также оснащен устройством для измерения и индикации текущих значений тока и напряжения, что позволяет операторам контролировать работу системы в режиме реального времени. Упрощенная схема блока питания представлена на рисунке 2 и иллюстрирует основные компоненты и принципы работы системы.

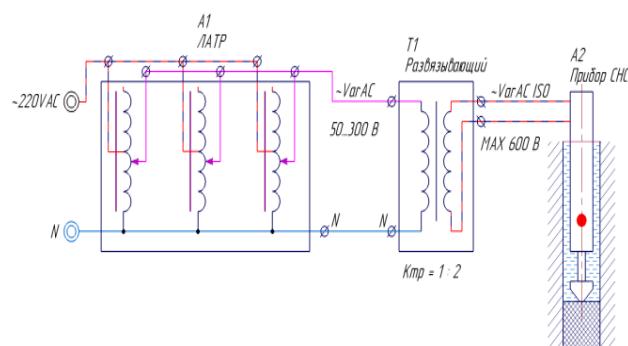


Рис. 2 – Схема наземного источника питания скважинного нагревателя

Fig. 2 – Diagram of a ground-based power supply for a well heater

Ранее используемая конструкция электродного нагревателя имела простой конусообразный нижний торец, который нагревался за счет теплопередачи от электролита через металлический корпус прибора. Однако, это приводило к неравномерному нагреву, поскольку точка максимального нагрева всегда находилась на верхней границе электролита, где плотность тока была самой высокой. Максимальное тепловыделение в данной области приводило к формированию температурного градиента вдоль нагревателя.

В новой конструкции электродного нагревателя было внесено существенное улучшение - внутри конуса была нарезана резьба, позволяющая механически стыковаться с лезвийным скребком или пробойником, как показано на рисунке 3. Это инновационное решение позволяет объединить методы теплового нагрева и механического устранения асфальто-смолопарафиновых отложений (АСПО) в одном скважинном приборе, что существенно расширяет его функциональные возможности.

Кроме того, благодаря тепловому контакту, нижнее лезвие также нагревается, как показано на рисунке 3, что еще больше повышает эффективность процесса удаления АСПО. При этом, тип лезвия и его габариты могут быть выбраны в зависимости от конкретных потребностей, например, раскрывающиеся скребки, что позволяет адаптировать прибор к различным условиям эксплуатации.

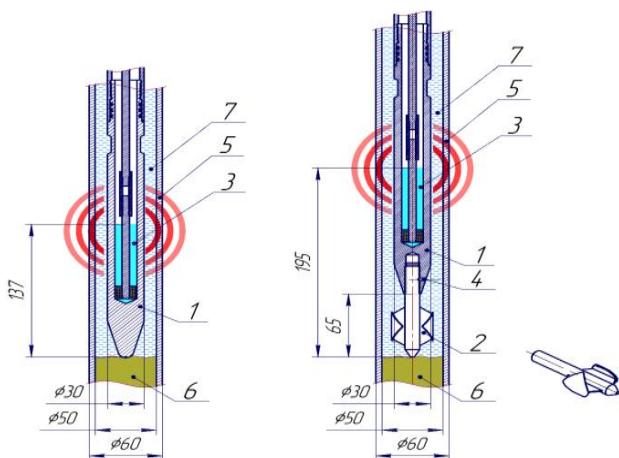


Рис. 3 – Силовой блок с двумя вариантами наконечников внутри условной скважины с АСПО: 1 - корпус (латунь), 2 – наконечник, 3 – разогреваемый электролит, 4 - фиксатор наконечника, 5 – труба НКТ, 6 - парафин, 7 - скважинная жидкость

Fig. 3 – Power unit with two tip options inside a conventional well with asphalt-resin-paraffin deposits (ARPD): 1 – body (brass), 2 – tip, 3 – heated electrolyte, 4 – tip retainer, 5 – PCP tubing, 6 – paraffin, 7 – well fluid

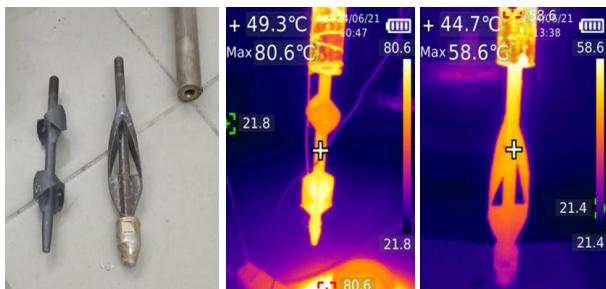


Рис. 4 – Фотографии различных наконечников на фоне прибора

Fig. 4 – Photographs of various tips against the background of the device

Фотографии, сделанные тепловизором показаны на рисунке 4.

Для ускорения процесса пробития парафиновых пробок предлагается использовать комбинированный подход, который включает в себя механическое пробитие с помощью нагретого скребка. Этот процесс предполагает поднятие скребка на несколько метров и его быстрый спуск, что позволяет использовать вес геофизического кабеля в качестве утяжелителя. Предварительные испытания, проведенные для проверки этой концепции, показали положительные результаты и подтвердили возможность эффективного пробития парафиновых пробок с помощью этого метода. Это инновационное решение может существенно ускорить процесс восстановления проходного сечения скважины и повысить эффективность эксплуатации нефтяных месторождений [12,13,14].

В результате проведенных исследований и разработок в рамках данного НИОКР был получен патент

на изобретение №2821484, под названием «Электродный нагревающийся скребок для скважины». Этот патент, датированный 19.10.2023, подтверждает новизну и оригинальность предложенных решений по сравнению с существующими аналогами [15].

Работы, проведенные в рамках этого НИОКР, открывают новые возможности для повышения эффективности, успешности и надежности восстановления проходного сечения насосно-компрессорных труб (НКТ) в добывающих скважинах, оснащенных электроцентробежными насосами (ЭЦН). Реализация этих разработок позволит существенно улучшить эксплуатационные характеристики скважин и повысить производительность нефтяных месторождений.

Литература

1. А.В. Бардаков, *Молодой ученый*, 35-39 (2022).
2. А.А. Ворона, *Студенческий научный форум* 17-19 (2020).
3. А.Н. Дроздов, К.И. Чернышов, *Neftegaz. RU*, 6 - 7 (2024).
4. Электротехнические материалы и изделия: Учебник для вузов. М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2-3 (2010).
5. Наноматериалы для электрических нагревателей: возможности и перспективы. М.: Наука, 17 (2015).
6. Электрические нагревательные элементы: теория, расчет, проектирование. М.: Высшая школа, 32-33 (1990).
7. Электролиты для нагревательных элементов: Теория и практика. М.: Наука, 17-18 (2012).
8. Материалы и компоненты для электрических нагревателей. СПб.: Политехника, 32-33 (2015).
9. Применение электролитов в электротермии. М.: Энергия, 14-15 (1979).
10. Экспериментальные методы исследования тепловых процессов. М.: Высшая школа, 27-28 (1987).
11. Оптимизация режимов работы электрических нагревателей. СПб.: Политехника, 67 (2009).
12. А.Н. Дроздов, Технология и техника добычи нефти погружными насосами в осложненных условиях. М.: МАКС пресс, 312 (2008).
13. Ишвин Я.В. *Вестник Технологического университета*, 177-180 (2015).
14. Справочник по электрохимии. Л.: Химия, 488 (1981).
15. Пат. Российской Федерации Государственный реестр изобретений Российской Федерации 2821484 (2023).

References

1. A. V. Bardakov, *Young Scientist*, 35-39 (2022).
2. A. A. Vorona, *Student Scientific Forum* 17-19 (2020).
3. A. N. Drozdov, K. I. Chernyshov, *Neftegaz. RU*, 6 - 7 (2024).
4. Electrical Engineering Materials and Products: Textbook for Universities. Moscow: Bauman Moscow State Technical University Publishing House, 2-3 (2010).
5. Nanomaterials for electric heaters: possibilities and prospects. Moscow: Nauka, 17 (2015).
6. Electric heating elements: theory, calculation, design. Moscow: Higher School, 32-33 (1990).
7. Electrolytes for heating elements: Theory and practice. Moscow: Nauka, 17-18 (2012).
8. Materials and components for electric heaters. St. Petersburg: Polytechnika, 32-33 (2015).
9. The use of electrolytes in electrothermics. Moscow: Energiya, 14-15 (1979).
10. Experimental methods for studying thermal processes. Moscow: Vysshaya Shkola, 27-28 (1987).

11. Optimization of electric heater operating modes. St. Petersburg: Polytechnika, 67 (2009).
12. A.N. Drozdov, Technology and techniques for oil production using submersible pumps in difficult conditions. Moscow: MAKS Press, 312 (2008).
13. Ishvin Ya.V. *Herald of Technological University*, 177-180 (2015).
14. Handbook of Electrochemistry. L.: Chemistry, 488 (1981).
15. Patent. Russian Federation State Register of Inventions of the Russian Federation 2821484 (2023).

© **Д. И. Киргизов** – канд. хим. наук, доцент кафедры Менеджмента и гуманитарных дисциплин (МГД), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, Kirgizov-DI@tatnipi.ru; **Э. Р. Асадуллин** – старший преподаватель кафедры МГД, КНИТУ, AsadullinEhldarR@tatnipi.ru.

© **D. I. Kirgizov** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Department of Management and Humanitarian Disciplines (MHD), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, Kirgizov-DI@tatnipi.ru; **E. R. Asadullin** – Senior Lecturer, the MHD department, KNRTU, AsadullinEhldarR@tatnipi.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 23.04.25.

Дата принятия рукописи в печать – 15.06.25.

ИНФОРМАТИКА, ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКА И УПРАВЛЕНИЕ

УДК 004.89

DOI 10.55421/3034-4689_2025_28_8_115

Е. В. Копысова, М. П. Шлеймович

АЛГОРИТМЫ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА BIM-МОДЕЛЕЙ ЗДАНИЙ

Ключевые слова: BIM-модель, информационная модель, машинное обучение, регрессия, градиентный бустинг, CatBoost, оценка качества.

В статье рассматриваются современные подходы к оценке качества информационных моделей зданий (BIM) с использованием алгоритмов машинного обучения. Основное внимание уделяется применению алгоритма CatBoost для автоматизированного подсчета процента готовности BIM-моделей на основе перечня замечаний и ошибок проектирования, выявленных в процессе автоматической проверки строительного объекта. Анализируются преимущества и ограничения данного метода, а также обосновывается его целесообразность в задачах регрессионного анализа данных замечаний. В рамках исследования был проведен эксперимент с использованием специализированного датасета, содержащего числовые, текстовые и категориальные признаки, отражающие типы ошибок, критичность и особенности отдельных компонентов строительных информационных моделей. Помимо CatBoost, в сравнительном анализе участвовали модели XGBoost и Random Forest. По итогам тестирования CatBoost продемонстрировал наилучшие показатели: среднюю абсолютную ошибку (MAE) менее 0.06 и коэффициент детерминации $R^2 \approx 0.998$. Дополнительная проверка на новом проекте показала высокую способность модели к обобщению и устойчивость к ранее не встречавшимся данным. Представлены численные метрики, а также визуализация предсказаний и ошибок на обучающей и тестовой выборках, подтверждающие точность модели и отсутствие систематических смещений. Выполнена сравнительная оценка CatBoost и альтернативных алгоритмов по ключевым критериям: способность работать с категориальными признаками, обработка текстовых данных, точность предсказаний, устойчивость к переобучению, а также требования к вычислительным ресурсам. Полученные данные обосновывают преимущества алгоритма CatBoost перед другими методами градиентного бустинга и ансамблевого обучения, а также подтверждают эффективность его использования в задачах регрессионного анализа строительных данных.

Е. В. Kopysova, M. P. Shleymovich

MACHINE LEARNING ALGORITHMS FOR AUTOMATED ASSESSMENT OF THE QUALITIES OF BUILDING INFORMATION MODELS

Keywords: building information modeling (BIM), information model, machine learning algorithm, regression, gradient boosting algorithm, CatBoost algorithm, quality assessment.

The article discusses modern approaches to assessing the quality of building information models (BIM) using machine learning algorithms. The main focus is on the application of the CatBoost algorithm for automated calculation of percentage readiness of BIM models based on a list of design comments and errors identified during automatic inspection of construction sites. The advantages and limitations of this method are analyzed and its feasibility in tasks of regression analysis is justified. As part of the study, an experiment was conducted using specialized datasets containing numerical, textual and categorical features that reflect types of errors, criticality and features of individual components of BIM. In addition to the CatBoost model, XGBoost and Random Forest also participated in comparative analysis. According to the test results, CatBoost showed the best indicators: average absolute error less than 0.06 and R2 coefficient ≈ 0.998 . Further testing on the new project demonstrated the model's high generalisation ability and resistance to unknown data. Numerical metrics were presented, as well as visualisation of predictions and errors for training and testing sets, confirming the accuracy and absence of systematic bias. A comparative analysis of CatBoost with alternative algorithms was performed based on key criteria: the ability to work with categorical variables, text processing, prediction accuracy, overfitting resistance, and computational resource requirements. The obtained data substantiated the advantages of CatBoost over other gradient boosting and ensemble methods, and confirmed its effectiveness in regression analysis for construction data.

Введение

Информационное моделирование зданий (BIM) представляет собой цифровой процесс трехмерного моделирования объектов. Ключевая особенность этой технологии — способность структурировать информацию о каждом элементе здания, такой как его физические характеристики, материалы, эксплуатационные характеристики, стоимость и сроки строительства [1].

BIM позволяет создавать единую модель, которая служит источником релевантной информации для всех участников проекта: архитекторов, инженеров,

строителей, управляющих зданием и других специалистов. Это значительно снижает вероятность ошибок, вызванных несогласованностью между проектными документами [2, 3].

Важной задачей, связанной с BIM-технологиями, является контроль качества информационных моделей. Процесс проверки направлен на обеспечение достоверности как физической, так и логической информации в BIM-данных. Итогом такого контроля должна быть согласованная по всем дисциплинам модель, свободная от противоречий [4, 5]. Для достижения этой цели исследователи используют открытые

форматы, такие как Industry Foundation Classes (IFC), которые обеспечивают совместимость между различными дисциплинами и являются эффективным средством оценки проработанности моделей [6].

Перспективным направлением является интеграция BIM с искусственным интеллектом (AI) и методами машинного обучения (МО). Это открывает новые возможности для автоматизированной проверки нормативного соответствия, мониторинга прогресса в реальном времени и оптимизации управления проектом. Применение таких технологий позволяет повысить точность прогнозирования, минимизировать ошибки и ускорить процесс принятия решений.

Алгоритмы машинного обучения в задачах регрессии

Задачи регрессии в машинном обучении связаны с предсказанием непрерывных числовых величин. В контексте BIM это может быть, например, оценка процента готовности модели на основе замечаний, полученных в ходе автоматической проверки с помощью средств валидации моделей, таких как Solibri, Tangl и другие. Наиболее подходящими алгоритмами для таких задач являются:

Graph Neural Networks (GNNs). Благодаря использованию GNN, модель может анализировать взаимосвязи между элементами здания, что позволяет выполнять оценку даже при наличии неполных или искаженных данных. Это существенно превосходит традиционные методы анализа BIM, которые могут страдать от ошибок, вызванных шумом данных или их отсутствием [7].

Градиентный бустинг. Градиентный бустинг основан на идее последовательного улучшения слабых моделей (деревьев решений) с целью минимизации ошибки. Этот метод подходит для сложных данных, где требуется высокая точность предсказаний.

Случайный лес (Random Forest). Случайный лес представляет собой ансамбль деревьев решений, где каждое дерево обучается на случайной выборке данных, а итоговое предсказание является усредненным результатом всех деревьев. Алгоритм способен моделировать сложные нелинейные зависимости между признаками и целевой переменной. Случайный лес широко применяется в задачах анализа данных в строительстве, таких как прогнозирование затрат или оценка качества проектных решений [9].

Одним из ключевых направлений является анализ текстовых отчетов, генерируемых программами автоматической проверки. Обработка естественного языка (NLP) позволяет классифицировать замечания, сопоставлять их с элементами модели и повышать эффективность валидации [10].

Особое внимание уделяется использованию крупных языковых моделей (LLM), способных извлекать структурированную информацию из нормативной документации и обеспечивать автоматическую проверку соответствия проектной документации установленным стандартам [11].

Проблемы интеграции разнородных данных

Существующие подходы, как правило, эффективно решают отдельные задачи: NLP — для анализа

текста, регрессия — для числовых прогнозов. Однако объединение этих методов в единую систему представляет собой вызов.

Основные сложности связаны с:

- необходимостью обработки текстовых, категориальных и числовых данных в едином пайплайне;
- адаптацией NLP-моделей к специфике BIM-отрасли;
- накоплением ошибок на промежуточных этапах обработки.

В этой связи особый интерес представляет использование CatBoost, способного одновременно обрабатывать все типы данных без отдельной подготовки признаков.

Применение CatBoost для оценки качества BIM-моделей

CatBoost — алгоритм градиентного бустинга, разработанный для эффективной работы с категориальными данными [12]. Его применение в задачах анализа BIM-моделей основано на следующих преимуществах:

Эффективная работа с категориальными признаками: BIM-модели содержат большое количество категориальных данных, типов объектов (колонны, стены, двери и т.д.), типов ошибок и замечаний. CatBoost эффективно обрабатывает данные без необходимости предварительной ручной кодировки.

CatBoost решает проблему переобучения, которая часто возникает при работе с градиентным бустингом, за счет использования специальных алгоритмов построения деревьев и метода предсказаний, которые уменьшают смещения на этапах построения модели [13].

CatBoost демонстрирует высокую точность предсказаний, особенно на больших и сложных наборах данных, что критично для оценки процента готовности модели [14]. С его помощью можно предсказать, насколько точно замечания влияют на общую оценку модели, с учетом их классификации и критичности.

CatBoost может легко интегрироваться с данными о различных типах замечаний, их характеристиках (критичность, локализация), а также временных параметрах, что позволяет учитывать множество факторов для комплексной оценки качества BIM-модели.

Для количественной оценки эффективности алгоритма CatBoost в задаче регрессионного анализа качества информационной модели здания были проведены эксперименты на специализированном датасете, сформированном на основе замечаний к BIM-модели строительного объекта. Датасет содержит информацию о проектах, включая категорию ошибки, ее описание (error_name), критичность, долю выявленных замечаний к проекту (remark_percent) и количество элементов (num_elements). Целевой переменной является признак project_score, отражающий экспертную оценку качества BIM-модели. Подробнее особенности структуры датасета были описаны в предыдущей работе [15].

Таблица 1 демонстрирует сравнительные метрики регрессионного анализа: среднюю абсолютную ошибку (MAE), корень из среднеквадратичной ошибки (RMSE) и коэффициент детерминации (R^2). Согласно результа-

там, CatBoost значительно превосходит альтернативные модели (Random Forest и XGBoost) по всем ключевым метрикам, достигая высочайшей точности предсказаний ($R^2 = 0.99$) и минимальных значений ошибок (MAE = 0.06, RMSE = 0.17).

В Таблице 2 представлена интегральная оценка моделей по пяти критериям, важным для задач анализа BIM-замечаний: способность работать с категориальными и текстовыми признаками, точность предсказаний, устойчивость к переобучению и требования к вычислительным ресурсам. Каждому критерию был присвоен вес в зависимости от его значимости. По итогам оценки CatBoost получил максимальный балл (4.7 из 5), что подтверждает его высокую адаптированность к данным строительной отрасли и целесообразность применения в задачах автоматизированной оценки качества BIM-моделей.

Таблица 2 – Оценка моделей

Table 2 – Evaluating models

| Критерий | Вес | Cat Boost | Random Forest | XG Boost |
|---------------------------|------|-----------|---------------|----------|
| Работа с кат. признак. | 0.2 | 5 | 3 | 4 |
| Работа с текстов. данными | 0.2 | 5 | 2 | 3 |
| Точность (R^2) | 0.3 | 5 | 4 | 4 |
| Устойч. к переобуч. | 0.15 | 5 | 4 | 3 |
| Треб. к ресурсам | 0.15 | 3 | 4 | 2 |
| Итог. оценка | | 4.7 | 3.55 | 3.4 |

Анализ точности и устойчивости модели CatBoost

Для более глубокой оценки эффективности построенной модели машинного обучения на основе CatBoost был проведен анализ точности ее предсказаний как внутри исходного набора, так и на новом проекте, не участвовавшем в обучении. Визуализация и численные показатели позволили оценить степень совпадения предсказанных и фактических значений, а также устойчивость модели к новым данным.

На Рис. 1 приведено сравнение фактических (project_score) и предсказанных моделью значений по каждому проекту. Видно, что значения практически совпадают, модель точно воспроизводит структуру оценок в разрезе проектов.

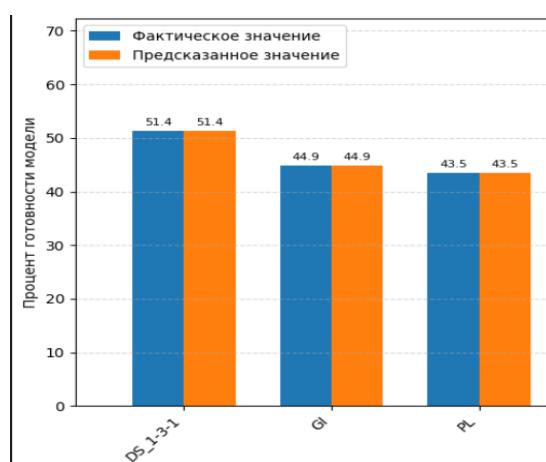


Рис. 1 – Диаграмма сравнения фактических и предсказанных значений качества BIM-моделей по проектам

Fig. 1 – A diagram comparing the actual and predicted quality values of BIM models for projects

расли и целесообразность применения в задачах автоматизированной оценки качества BIM-моделей.

Таблица 1 – Производительность CatBoost и альтернативных моделей

Table 1 – Performance of CatBoost and alternative models

| Модель | MAE | RMSE | R^2 |
|---------------|------|------|-------|
| CatBoost | 0.06 | 0.17 | 0.99 |
| Random Forest | 0.56 | 2.4 | 0.93 |
| XGBoost | 0.6 | 2.4 | 0.93 |

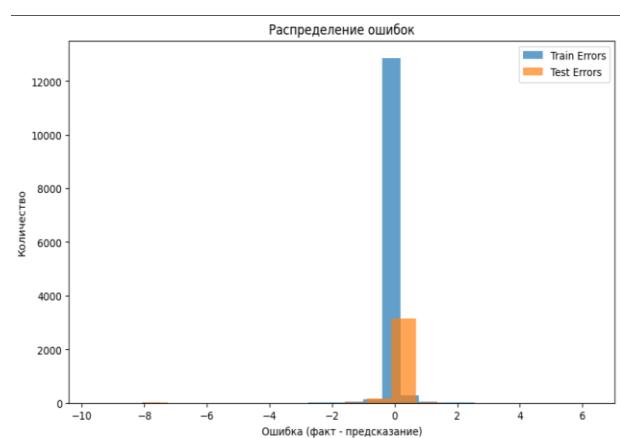


Рис. 2 – Распределение ошибок на обучающей и тестовой выборках

Fig. 2 – Distribution of errors in training and test samples

На Рис. 2 представлена гистограмма ошибок (разности между фактическими и предсказанными значениями) на обучающей и тестовой выборках. Распределение ошибок на тесте симметрично и сосредоточено вблизи нуля, что говорит об отсутствии систематических смещений в предсказаниях и хорошем уровне обобщения. Для оценки устойчивости модели была проведена проверка на внешнем наборе данных, представляющем отдельный проект, ранее не использовавшийся при обучении. Результаты показали, что точность предсказаний сохраняется на высоком уровне (Рис. 3). Это подтверждает устойчивость модели к ранее не встречавшимся данным и возможность ее применения для объективной оценки качества новых BIM-моделей.

| project_name | actual_score | predicted_score |
|--------------|--------------|-----------------|
| 0 SN_M1_PK4 | 64.67 | 64.093359 |

Рис. 3 – Результат предсказания оценки качества нового проекта

Fig. 3 – The result of predicting the quality assessment of a new project

Заключение

В работе были рассмотрены современные подходы к оценке качества информационных моделей зданий (BIM) с применением алгоритмов машинного обучения. Особое внимание было уделено регрессионным методам, способным предсказывать количественную оценку готовности модели на основе анализа замечаний, полученных в ходе автоматической проверки. Проведенный сравнительный эксперимент показал, что алгоритм CatBoost демонстрирует высокую точность предсказаний и устойчивость к переобучению. Численные результаты подтвердили его превосходство над альтернативными алгоритмами (Random Forest, XGBoost) как по отдельным метрикам, так и по интегральной оценке. Исследование выполнено в рамках Передовой инженерной школы "Комплексная авиационная инженерия".

Литература

- 1.C.M. Eastman, *BIM handbook: A guide to building information modeling for owners, managers, designers, engineers and contractors*, John Wiley & Sons, 2011. 640 p.
- 2.A. Borrman, *Springer International Publishing*, 1–24 (2018).
- 3.П.Б Каган, *Промышленное и гражданское строительство*, 3, 80-84 (2018).
- 4.M. Valinejadshoubi, O. Moselhi, I. Iordanova, F. Valdivieso, A. Shakibabarough, A. Bagchi, *Applied Sciences*, **14**, 8, Article 3244 (2024). DOI: 10.3390/app14083244.
- 5.S. Cann, A. M. Mahamadu, A. Prabhakaran, K. Dziekonski, R. Joseph, *Engineering Management in Production and Services*, **14**, 4, 114–125 (2022).
- 6.F. Noardo, K. Arroyo Ohori, T. Krijnen, J. Stoter, *Applied Sciences*, **11**, 5, Article 2232 (2021). DOI: 10.3390/app11052232.
- 7.G. Sibenik, I. Kovacic, *J. Build. Eng.*, **32**, Article 101589 (2020). DOI: 10.1016/j.jobe.2020.101589.
- 8.N. Kayhani, B. McCabe, B. Sankaran, *ISARC. Proc. Int. Symp. Autom. Robot. Constr.*, **40**, 9–16 (2023). DOI: 10.22260/ISARC2023/0004.
- 9.А.В. Кугаевских, Д.И. Муромцев, О.В. Кирсанова, *Классические методы машинного обучения*. Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 2022. 53 с.
10. П.А. Басина, Д.О. Дунаева, А.Ю. Саркисова, *Вестн. Том. гос. ун-та*, **14**, 485, 203–212 (2022). DOI: 10.17223/15617793/485/23.
11. N. Chen, M. Abdel-Wahab, A. Abbas, J. Stojanovic, M. Perera, *Buildings*, **14**, 7, Article 1983 (2024). DOI: 10.3390/buildings14071983.
12. J.T. Hancock, T.M. Khoshgoftaar, *Journal of Big Data*, **7**, 1, Article 94 (2020). DOI: 10.1186/s40537-020-00369-8.
13. F. Zhou, *Mathematical Problems in Engineering*, **2021**, 1, Article 1929137 (2021). DOI: 10.1155/2021/1929137.
14. L. Prokhorenkova, G. Gusev, A. Vorobev, *Adv. Neural Inf. Process. Syst.*, **31** (2018).
15. Е.В. Копысова, М.П. Шлеймович. В сб. *Цифровые системы и модели: теория и практика проектирования, разработки и использования*, Казань, 2025. С. 1519–1525.

References

- 1.C.M. Eastman, *BIM handbook: A guide to building information modeling for owners, managers, designers, engineers and contractors*, John Wiley & Sons, 2011. 640 p.
- 2.A. Borrman, *Springer International Publishing*, 1–24 (2018).
- 3.P.B. Kagan, *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo*, **3**, 80–84 (2018).
- 4.M. Valinejadshoubi, O. Moselhi, I. Iordanova, F. Valdivieso, A. Shakibabarough, A. Bagchi, *Applied Sciences*, **14**, 8, Article 3244 (2024). DOI: 10.3390/app14083244.
- 5.S. Cann, A.M. Mahamadu, A. Prabhakaran, K. Dziekonski, R. Joseph, *Engineering Management in Production and Services*, **14**, 4, 114–125 (2022).
- 6.F. Noardo, K. Arroyo Ohori, T. Krijnen, J. Stoter, *Applied Sciences*, **11**, 5, Article 2232 (2021). DOI: 10.3390/app11052232.
- 7.G. Sibenik, I. Kovacic, *J. Build. Eng.*, **32**, Article 101589 (2020). DOI: 10.1016/j.jobe.2020.101589.
- 8.N. Kayhani, B. McCabe, B. Sankaran, *ISARC. Proc. Int. Symp. Autom. Robot. Constr.*, **40**, 9–16 (2023). DOI: 10.22260/ISARC2023/0004.
- 9.А.В. Кугаевских, Д.И. Муромцев, О.В. Кирсанова, *Классические методы машинного обучения*. Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 2022. 53 п.
10. P.A. Basina, D.O. Dunaeva, A.Y. Sarkisova, *Vestn. Tom. gos. un-ta*, **14**, 485, 203–212 (2022). DOI: 10.17223/15617793/485/23.
11. N. Chen, M. Abdel-Wahab, A. Abbas, J. Stojanovic, M. Perera, *Buildings*, **14**, 7, Article 1983 (2024). DOI: 10.3390/buildings14071983.
12. J.T. Hancock, T.M. Khoshgoftaar, *Journal of Big Data*, **7**, 1, Article 94 (2020). DOI: 10.1186/s40537-020-00369-8.
13. F. Zhou, *Mathematical Problems in Engineering*, **2021**, 1, Article 1929137 (2021). DOI: 10.1155/2021/1929137.
14. L. Prokhorenkova, G. Gusev, A. Vorobev, *Adv. Neural Inf. Process. Syst.*, **31** (2018).
15. Е.В. Копысова, М.П. Шлеймович, В сб. *Tsifrovye sistemy i modeli: teoriya i praktika proyektirovaniya, razrabotki i ispolzovaniya*, Казань, 2025, pp. 1519–1525.

© Е. В. Копысова – магистрант кафедры Автоматизированных систем обработки информации и управления (АСОИУ), Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева (КНИТУ им. А.Н. Туполева), Казань, Россия, copysova.jenia@gmail.ru; М. П. Шлеймович – канд. техн. наук, доцент АСОИУ, КНИТУ им. А.Н. Туполева, MPShleymovich@kai.ru.

© Е. В. Копысова – Master-student of the Department of Automated Information Processing Systems and Control (AIPSC), Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev (KNRTU named after A.N. Tupolev), Kazan, Russia, copysova.jenia@gmail.ru; М. П. Шлеймович – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the AIPSC department, KNRTU named after A.N. Tupolev, MPShleymovich@kai.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 21.06.25.

Дата принятия рукописи в печать – 20.07.25.

И. С. Ризаев, Д. Н. Зарипова, М. С. Осипова,
Н. В. Андреянов

ОБНАРУЖЕНИЕ И РАСПОЗНАВАНИЕ ВОЗГОРАНИЙ НА ЗЕМНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПО ИЗОБРАЖЕНИЯМ, ПОЛУЧЕННЫМ ПРИ АЭРОФОТОСЪЕМКАХ

Ключевые слова: изображения, экология, возгорание, распознавание, аэрофотосъемки, сверточные нейронные сети, датасет, глубокое обучение.

В работе рассматриваются вопросы использования аэрофотосъемок для обнаружения неблагоприятных и опасных явлений, возникающих на земной поверхности. К таким явлениям относятся различные экологические проблемы, к которым можно отнести: загрязнения окружающей среды, разливы нефти, скопления мусора, вырубки лесных массивов, пожары и т.д. Наиболее опасными проблемами являются пожары, которые могут возникнуть в самых различных местах: в лесных массивах, в полях, в жилых зданиях, на промышленных объектах. Для обнаружения опасных явлений, в частности пожаров, наиболее эффективным средством является применение аэрофотосъемок. Аэрофотосъемка является важным инструментом для получения актуальных изображений. При этом, средства, проводящие аэрофотосъемки, должны быть оснащены соответствующими высококачественными камерами. Получаемые фотографии изображений должны фиксироваться GPS данными на всем протяжении съемок для определения координат местности. Цель работы заключается в разработке и реализации алгоритма распознавания возгораний на изображениях, полученных с помощью аэрофотосъемок. Для решения задачи обнаружения и распознавания возгораний на изображениях, полученных при аэрофотосъемках, предлагается использование методов глубокого обучения с помощью нейронных сетей. В статье рассмотрено применение методов распознавания изображений. Также рассмотрены основные операции сверточных сетей. Приводится алгоритм разработки модели распознавания изображений с использованием процедуры глубокого обучения на основе сверточных сетей.

I. S. Rizaev, D. N. Zaripova, M. S Osipova,
N. V. Andreyanov

DETECTION AND RECOGNITION OF GROUND FIRES FROM AERIAL PHOTOGRAPHY IMAGES

Keywords: images, ecology, fire, recognition, aerial photography, convolutional neural networks, dataset, deep learning.

The paper discusses the use of aerial photography to detect adverse and dangerous phenomena occurring on the Earth's surface. Such phenomena include various environmental problems, which include: environmental pollution, oil spills, debris accumulations, deforestation, fires, etc. The most dangerous problems are fires that can occur in a variety of places: in forests, fields, residential buildings, industrial facilities. Aerial photography is the most effective way to detect dangerous phenomena, in particular fires. Aerial photography is an important tool for obtaining up-to-date images. At the same time, facilities conducting aerial photography should be equipped with appropriate high-quality cameras. The resulting photos of the images must be recorded by GPS data throughout the filming to determine the coordinates of the terrain. The purpose of the work is to develop and implement an algorithm for recognizing fires in images obtained using aerial photographs. To solve the problem of fire detection and recognition in images obtained from aerial photography, the use of deep learning methods using neural networks is proposed. The article discusses the application of image recognition methods. The basic operations of convolutional networks are also considered. An algorithm for developing an image recognition model using a deep learning procedure based on convolutional networks is presented.

Введение

В условиях современного мира, когда уровень урбанизации и технологического прогресса стремительно растет, вопросы безопасности становятся особенно актуальными. Экологические проблемы, загрязнения, вырубка лесов, бытовые отходы, пожары представляют серьезные угрозы как для населения, так и для инфраструктуры. Пожары могут возникнуть в самых различных условиях и местах: в лесных массивах, полях, в жилых зданиях, на промышленных объектах. Традиционные методы мониторинга и обнаружения возгораний зачастую оказываются недостаточно эффективными, особенно в условиях сложной городской инфраструктуры, где огонь может быстро распространяться и скрываться за различными объектами [1,2].

Аэрофотосъемка стала важным инструментом для получения актуальных изображений больших территорий и мониторинга состояния окружающей

среды. Использование беспилотных летательных аппаратов (БПЛА) с высококачественными камерами позволяет осуществлять съемку с различных высот и углов, что открывает новые возможности для автоматизации процессов распознавания возгораний [3-5]. Съемки с БПЛА должны сопровождаться GPS данными и фиксироваться на всех фотографиях для определения координат местности и величины возгорания. Современные достижения в области компьютерного зрения и машинного обучения, в частности, применение нейронных сетей, значительно повышают точность и скорость обнаружения огня на полученных снимках.

Цель работы заключается в разработке и реализации алгоритма распознавания возгораний на изображениях, полученных с помощью аэрофотосъемки. Для достижения этой цели необходимо решить несколько задач. Во-первых, следует провести обзор существующих методов и технологий в области распознавания объектов,

акцентируя внимание на выявлении огня. Во-вторых, потребуется собрать и подготовить соответствующий датасет, который будет включать разнообразные изображения с возгораниями, полученными с дронов в различных условиях освещения и углах съемки. В-третьих, необходимо разработать и обучить модель нейронной сети, настроить ее параметры для повышения точности и устойчивости к ложным срабатываниям. Наконец, следует протестировать алгоритм в реальных условиях, используя данные, полученные с аэрофотосъемки, и оценить его эффективность.

Использование устаревших методов анализа изображений для обнаружения огня имеет ряд ограничений. Например, изменения условий освещения, движение камеры или наличие объектов, визуально похожих на огонь, могут создавать ложные срабатывания. Для решения этих проблем необходимо применять более сложные и адаптивные подходы. Глубокие сверточные нейронные сети (Convolutional Neural Networks, CNN) показывают высокую эффективность в задачах компьютерного зрения, включая распознавание объектов и сегментацию изображений. Эти модели способны автоматически выделять и обучаться сложным признакам огня на изображениях, что делает их идеальным инструментом для задач обнаружения возгораний.

Модели и методы распознавания возгораний на изображениях

При разработке алгоритма распознавания возгораний на изображениях, полученных с помощью аэрофотосъемки, необходимо рассмотреть несколько моделей глубокого обучения и других подходов, которые могут быть использованы для достижения поставленных целей. Эти модели варьируются от стандартных архитектур сверточных нейронных сетей до специализированных методов сегментации, что позволяет адаптировать их под конкретные задачи распознавания возгораний [6].

1. Сверточные нейронные сети являются основным инструментом для обработки изображений в задачах компьютерного зрения. Они обладают способностью автоматически извлекать признаки из изображений, что делает их подходящими для распознавания объектов, включая огонь. Основными операциями CNN являются: свертка, pooling, функция активации.

Свертка (Convolution), которая заключается в применении фильтра (ядра) к входному изображению. Математически свертка для двумерного изображения с фильтром K вычисляется как:

$$(I * K)(x, y) = \sum_{i=-k}^k \sum_{j=-k}^k I(x - i, y - j) * K(i, j).$$

Здесь x и y координаты пикселей, K – размер фильтра. Результат свертки дает новое изображение, содержащие выделенные признаки, такие как контуры или текстура [7,8].

Pooling (объединение): Этот метод уменьшает размерность изображения и позволяет сети быть менее чувствительной к смещениям объектов.

Функция активации ReLU (Rectified Linear Unit): Применяется для добавления нелинейности в модель, что позволяет сети обучаться сложным паттернам.

2. Модели для передачи обучения (Transfer Learning) позволяет использовать уже предобученные нейронные сети для решения новой задачи с минимальными изменениями.

3. Модели для сегментации изображений. Сегментация изображений важна для более точного выделения зон с возгораниями.

4. Методы для обработки изображений. Для повышения качества распознавания возгораний также могут быть использованы традиционные алгоритмы обработки изображений:

Алгоритмы выделения контуров: Методы, такие как Canny Edge Detection, могут использоваться для выделения границ объектов, что помогает в дальнейшей классификации и анализе изображений.

5. Фильтры для выделения контуров: Методы выделения контуров, такие как оператор Собеля или метод Канни, используют производные первого порядка для обнаружения резких изменений интенсивности. Собелев фильтр можно выразить через свертку с фильтрами G_x и G_y по осям x и y :

$$G_x = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \\ -2 & 0 & 2 \\ -1 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad G_y = \begin{bmatrix} -1 & -2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 1 \end{bmatrix}$$

Градиент изображения вычисляется как

$$G = \sqrt{G_x^2 + G_y^2}$$

Для надежной оценки эффективности алгоритма необходимо применять методы, такие как:

Кросс-валидация: для обеспечения обобщающей способности модели и предотвращения переобучения. *Метрики производительности*: Использование различных метрик, таких как точность, полнота, F1-мера и ROC-AUC, для оценки качества работы модели.

6. Методы оптимизации. Для эффективного обучения нейронных сетей используются методы оптимизации, такие как Стохастический градиентный спуск (SGD) и его вариации: SGD - основной метод для минимизации функции потерь путем обновления весов модели в направлении отрицательного градиента.. Adam: Усовершенствованная версия градиентного спуска, которая адаптивно изменяет шаг обучения для каждого параметра, используя моменты первого и второго порядка [8].

Применение методов распознавания изображений

Распознавание возгораний на изображениях, полученных с помощью аэрофотосъемки, имеет широкий спектр практических применений, которые охватывают различные области, связанные с мониторингом окружающей среды, обеспечением безопасности и предотвращением чрезвычайных ситуаций. В этом разделе рассматриваются основные направления использования разработанного

алгоритма, а также его значимость в современных реалиях.

1. Мониторинг лесных массивов

Одна из наиболее актуальных задач, решаемых с помощью алгоритмов распознавания возгораний, — это мониторинг лесных массивов для раннего обнаружения лесных пожаров (рис.1).



Рис. 1 – Лесной пожар

Fig. 1 – Forest fire

Лесные пожары ежегодно наносят огромный ущерб экосистемам, экономике и инфраструктуре [4,5].

Использование систем аэрофотосъемки в сочетании с разработанным алгоритмом позволяет:

- Оперативно обнаруживать небольшие возгорания до их распространения.
- Автоматизировать процесс мониторинга больших территорий, недоступных для наземных патрулей.
- Снижать вероятность ложных тревог благодаря высокой точности работы алгоритма.

2. Контроль сельскохозяйственных территорий

В сельском хозяйстве разработанный алгоритм может применяться для предотвращения пожаров на полях, вызванных сжиганием сухой растительности или неконтролируемым использованием открытого огня. Основные преимущества применения алгоритма в этой сфере:

- Обнаружение возгораний на ранней стадии и предупреждение фермеров.
- Снижение ущерба от пожаров, которые могут уничтожить урожай и привести к значительным экономическим потерям.
- Поддержка устойчивого земледелия за счет предотвращения разрушения плодородных почв.

3. Мониторинг промышленных объектов

На промышленных объектах, таких как нефтехранилища, заводы и транспортные узлы, существует высокий риск возгораний. Аэрофотосъемка в сочетании с алгоритмами глубокого обучения позволяет автоматизировать процесс контроля и быстро реагировать на потенциальные опасности. Преимущества такого подхода:

- Выявление точек возгорания в зонах, недоступных для людей.
- Повышение безопасности за счет минимизации человеческого фактора.
- Снижение временных затрат на проверку обширных промышленных территорий.

4. Городская инфраструктура

В условиях плотной городской застройки возгорания могут быстро распространяться, нанося значительный ущерб зданиям и инфраструктуре. Алгоритм распознавания возгораний может быть интегрирован в системы "умного города" для мониторинга городской среды:

- Контроль парков, жилых районов и городских свалок.
- Автоматическое уведомление служб экстренного реагирования.
- Повышение уровня безопасности в городских зонах.

5. Экологический мониторинг

Возгорания также являются источником выбросов углекислого газа и других загрязняющих веществ в атмосферу, что усугубляет проблему изменения климата. Разработанный алгоритм может применяться для [9]:

- Контроля за незаконными поджогами, например, в целях расчистки земель.
- Снижения экологического ущерба за счет раннего выявления пожаров.
- Поддержки программ устойчивого развития и охраны природы.

Разработка модели

Сверточные нейронные сети обладают отличными свойствами для выделения важных признаков, таких как текстуры и объекты на изображениях, что критически важно для задач компьютерного зрения, включая распознавание возгораний. Для распознавания возгораний была использована сверточная сеть YOLO (You Only Look Once). Данная сеть хорошо подходит благодаря высокой скорости обработки [10,11].

Для обучения модели был собран специализированный датасет, включающий в себя фотографии лесных пожаров, а также изображения природных ландшафтов, на которых отсутствует возгорание.

Изображения были приведены к единому формату, который необходим для обработки нейронной сетью: изменение размера изображений. Все изображения были приведены к размеру 128x128 пикселей, что является оптимальным для обработки нейронной сетью и ускоряет обучение. Для улучшения сходимости нейронной сети все изображения были нормализованы: значения пикселей были приведены в диапазон от 0 до 1. Для оценки точности модели датасет был разделен на две части: 80% данных использовались для обучения модели, а оставшиеся 20% — для тестирования и оценки её производительности [12,13].

Для решения задачи распознавания возгораний была разработана сверточная нейронная сеть, которая включала несколько слоев (для выделения признаков), слоев подвыборки (для уменьшения размерности) и полносвязных слоев (для классификации) [14].

Далее модель была скомпилирована с использованием оптимизатора Adam.

В процессе обучения сеть настраивала свои параметры для минимизации ошибки на обучающих

данных, используя обратное распространение ошибки. После завершения обучения модель была протестирована на тестовой выборке, которая не использовалась в процессе обучения. Результаты показали высокую точность распознавания возгораний на изображениях [15].

Точность модели на тестовых данных составила около 94%, что свидетельствует о хорошей способности нейронной сети к обобщению и высокой точности распознавания возгораний.

После успешного обучения нейронной сети для распознавания возгораний, была разработана основная программа, которая использует обученную модель для анализа изображений и выделения участков с возгоранием. Программа была разработана на языке Python с использованием библиотеки с открытым исходным кодом OpenCV. На рис.2 показано окно для выбора изображения (фото).

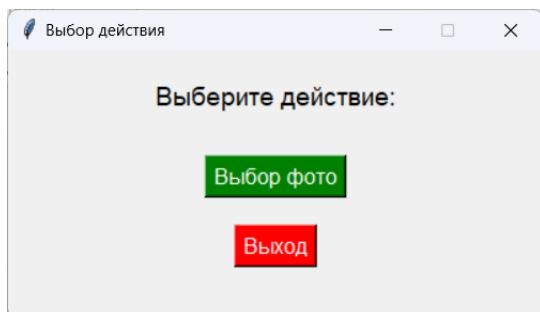


Рис. 2 – Выбор действия

Fig. 2 – Selecting an action

Программа позволяет пользователю загрузить изображение, и если на нем обнаружены участки с возгоранием, система автоматически выделяет эти области и отображает их на экране (см.рис.3)



Рис. 3 – Результат работы программы

Fig. 3 – Result of the program

Использование нейронных сетей для распознавания возгораний активно развивается в последние годы. Научные исследования и практические реализации показывают, что глубокие сверточные нейронные сети (CNN) являются эффективным инструментом для решения подобных задач.

Архитектура YOLOv4 подходит для задач реального времени благодаря высокой скорости обработки. Модель обучали на кастомном датасете с огнем разных размеров и в различных условиях освещения. Система обеспечивала обработку 30 кадров в секунду с точностью детекции 88%, что делает её идеальной для оперативного реагирования.

Комбинация классической обработки изображений (например, выделение контуров) и нейронных сетей может повысить точность системы, которая использует фильтры Собеля для предварительного выделения контуров огня, а затем передает обработанное изображение в сверточную сеть для классификации. Такой подход позволил увеличить точность распознавания на 5% по сравнению с использованием одной только нейронной сети.

Заключение

Разработана система распознавания возгораний на изображениях, полученных с помощью аэрофотосъемки, с использованием методов глубокого обучения, в частности сверточных нейронных сетей. В результате проведенного исследования были рассмотрены основные методы и модели, которые могут быть применены для эффективного решения задачи.

Практическое применение разработанного алгоритма охватывает несколько ключевых областей, таких как мониторинг лесных массивов, контроль сельскохозяйственных и промышленных территорий, а также обеспечение безопасности городской инфраструктуры. Использование аэрофотосъемки и нейронных сетей для распознавания возгораний позволяет значительно повысить скорость и точность обнаружения пожаров, снизить количество ложных тревог и оперативно реагировать на чрезвычайные ситуации, что в свою очередь способствует минимизации ущерба и сохранению жизни и имущества.

Кроме того, интеграция алгоритма с беспилотными летательными аппаратами открывает новые возможности для мониторинга труднодоступных территорий, что особенно актуально для крупных территорий, таких как леса или промышленные зоны. Внедрение модели в существующие системы видеонаблюдения и мониторинга может существенно повысить их эффективность и оперативность.

Таким образом, разработанный алгоритм распознавания возгораний имеет высокий потенциал для применения в реальных условиях, что подтверждает его значимость как для обеспечения безопасности, так и для защиты экосистем и окружающей среды. Работа является важным шагом в развитии технологий автоматического мониторинга и предупреждения природных и техногенных катастроф.

Литература

- 1.В.П. Дмитриенко, Е.М. Мессинева, А.Г.Фетисов. Экологические основы природопользования. Учебное пособие. Изд-во Лань, 2025, 224 с.
- 2.В.Ф. Панин, А.И. Сечин, В.Д. Федосова. Экология. Изд-во Томского политехнического университета. 2014, 328 с.
- 3.Л.Я. Шубов, А.В. Ставровский, А.В. Оленин. Технология отходов. М.: Альфа, 348 с.

4. А.П. Смирнов, А.А. Смирнов. Охрана и защита лесов. Учебное пособие. Изд-во Лань, 2024, 124 с.
5. С.С. Финякин, В.В. Чеморданов, А.А. Шацкий. Вестник национального исследовательского ядерного университета, «МИФИ». 2024, т.12, № 1, с. 20-27.
6. Ли Ф.Ф., Джонсон Дж., Енг С. Сверточные нейронные сети [электронный ресурс]. Доступно: <http://cs231n.stanford.edu/syllabus.html> (дата обращения 29.01.2023).
7. E. Cortés and S. Sánchez, "Deep Learning Transfer with AlexNet for chest X-ray COVID-19 recognition," IEEE LATIN AMERICA TRANSACTIONS, vol. 19, pp. 944-951, 2021.
8. K. Simonyan and A. Zisserman. Very deep convolutional networks for large-scale image recognition. In ICLR, 2015.
9. А.П. Кирпичников, И.С. Ризаев, Н.И. Сафаров, Э.Г. Тахавова. Вестник Казанского технологического университета. 2018, №12, Том 21, с. 131-135.
10. Sharir, O. and Shashua, A. On the expressive power of overlapping architectures of deep learning. ICLR, 2018
11. R. Girshick, J. Donahue, T. Darrell, and J. Malik. Rich feature hierarchies for accurate object detection and semantic segmentation. In CVPR, 2014.
12. И.С. Ризаев, Э.Г. Тахавова, М.П. Шлеймович. Вестник Казанского технологического университета. 2025, №1, Том 28, с. 147-152.
13. Lyasheva M., Shleymovich M., Lyasheva S. Image compression method based on analysis of energy features. Proceedings - 2021 International Conference on Industrial Engineering, Applications and Manufacturing, ICIEAM 2021. 2021. P. 691-696.
14. H. Andrew, Z. Menglong, C. Bo, K. Dmitry, W. Weijun, W. Tobias, A. Marco, A. Hartwig. MobileNets: Efficient Convolutional Neural Networks for Mobile Vision Applications. arXiv preprint arXiv:1704.04861v1, 2017.
15. Л.Я. Шубов, А.В. Ставровский, А.В. Оленин. Технология отходов. М.: Альфа, 348 с.

References

1. V.P. Dmitrienko, E.M. Messineva, A.G. Fetisov. Ecological Foundations of Nature Management. Textbook. Lan Publishing House, 2025, 224 p.

© И. С. Ризаев – канд. технических наук, доц. кафедры Автоматизированных систем обработки информации и управления (АСОИУ), Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева (КНИТУ им. А.Н. Туполева), Казань, Россия, isr4110@mail.ru; Д. Н. Зарипова – магистрант каф. АСОИУ, КНИТУ им. А.Н. Туполева, dilyara.safina.20@mail.ru; М. С. Осипова – преподаватель каф. АСОИУ, КНИТУ им. А.Н. Туполева, msosipova@mail.ru; Н. В. Андреянов – преподаватель каф. АСОИУ, КНИТУ им. А.Н. Туполева, an@an-nik.ru.

© I. S. Rizaev – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the Department of Automated Information Processing Systems and Control (AIPSC), Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev (KNRTU named after A.N. Tupolev), Kazan, Russia, isr4110@mail.ru; D. N. Zaripova – Master-student of the AIPSC department, KNRTU named after A.N. Tupolev, dilyara.safina.20@mail.ru; M. S. Osipova – Lecturer of the AIPSC department, KNRTU named after A.N. Tupolev, msosipova@mail.ru; N. V. Andreyanov – Lecturer of the AIPSC department, KNRTU named after A.N. Tupolev, an@an-nik.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 10.06.25.
Дата принятия рукописи в печать – 21.07.25.