

Журнал «Все материалы. Энциклопедический справочник»

Ежемесячный научно-технический и производственный журнал

Журнал издается с 2006 г.

В журнале приводится информация о самых различных свойствах черных и цветных металлов, сплавов, композитов, пластмасс, керамики, стекол, клеев, герметиков, связующих, каучуков, лакокрасочных материалов, резин, растворителей, стройматериалов, материалов для упаковки, драгметаллов и др.

Главный редактор

академик РАН, д-р хим. наук **Берлин А.А.**

Заместитель главного редактора

чл.-корр. РАН, д-р техн. наук **Стрельников В.Н.**

Ответственный секретарь журнала

д-р техн. наук, проф. **Малышева Г.В.**

Редакционный совет

Баннх О.А., академик РАН, д-р техн. наук
Васильев В.В., академик РАН, д-р техн. наук
Каблов Е.Н., академик РАН, д-р техн. наук
Мешалкин В.П., академик РАН, д-р техн. наук
Милехин Ю.М., академик РАН, д-р техн. наук

Новаков И.А., академик РАН, д-р хим. наук
Стороженко П.А., академик РАН, д-р хим. наук
Холькин А.И., академик РАН, д-р хим. наук
Дуб А.В., д-р техн. наук, проф.
Кульков А.А., д-р техн. наук, проф.

Редакционная коллегия

Абраимов Н.В., д-р техн. наук
Баннх И.О., д-р техн. наук
Войтович В.А., канд. техн. наук, доц.
Кравченко И.Н., д-р техн. наук, проф.
Мухамедгалиев Б.А. (Узбекистан), д-р хим. наук, проф.
Русин М.Ю., д-р техн. наук, проф.
Сидоров О.И., д-р техн. наук
Симонов-Емельянов И.Д., д-р техн. наук, проф.

Стоянов О.В., д-р техн. наук, проф.
Титов В.А., д-р физ.-мат. наук
Хараев А.М., д-р хим. наук, проф.
Цветков В.Е., д-р техн. наук, проф.
Чернова Г.В., канд. техн. наук
Шевченко Ю.Н., канд. техн. наук
Шиповская А.Б., д-р хим. наук, проф.
Юрков Г.Ю., д-р техн. наук, проф.

Адрес редакции:

105215, Москва, 9-я Парковая ул., д. 60.

E-mail: admin@nait.ru, korhimk@nait.ru

Сайт: <http://www.nait.ru>

Телефон редакции: +7 (495) 988-98-67.

Адрес для почтовых отправлений:

105215, Москва, 9-я Парковая ул., д. 60.

За достоверность информации и рекламы ответственность несут авторы и рекламодатели.
При использовании материалов журнала в любой форме ссылка на журнал обязательна.

© ООО «Наука и технологии», 2025



ВСЕ МАТЕРИАЛЫ

ЭНЦИКЛОПЕДИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

С 2011 г. журнал «Все материалы. Энциклопедический справочник» переводится на английский язык и выпускается издательством "Pleiades Publishing, Ltd" как приложение к журналу "Polymer Science, Series D", распространение которого осуществляет издательство "Springer".

Переводная версия журнала входит в международные реферативные базы данных систем цитирования (индексирования): Academic OneFile, Chemical Abstracts Service (CAS), EI-Compendex, Expanded Academic, Google Scholar, INSPEC, OCLC, PASCAL, SCImago, SCOPUS, Summon by Serial Solutions.

СОДЕРЖАНИЕ

Научные школы

Турусов Р.А. Сжатие атома водорода. Гравитация. Температура 2

Экология

Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И., Свергузова С.В., Дебердеев Т.Р. Использование отходов от переработки злаковых культур для удаления разливов углеводородов с водной поверхности. 4. Плодовые оболочки зерен ячменя, овса и гречихи (обзор мировой и отечественной литературы) 8

Материалы специального назначения

Абдукадиров Ф.Б., Берлин А.А., Сивенков А.Б., Абдурахимов А.А., Мухамедгалиев Б.А. Новые полимерные антипирены для снижения горючести целлюлозных материалов. 18

Повышение качества материалов

Дворянкин А.О., Баурова Н.И. Потенциал применения силиконовых форм при изготовлении деталей наземных транспортно-технологических машин и комплексов технологией оболочкового литья 23

Сидоров О.И., Пильченко В.А., Бочкова Т.В., Жестерев Д.В., Плешаков Д.В., Бужин М.И., Шантарович В.П., Кевлина И.Б. Исследование структуры и свойств полимерного термозащитного покрытия 28

Информация

Скрябин В.А. Влияние структурного состояния горячештампованных порошковых сталей на их поведение при термической обработке. 41

Новости литературы 48

Научные школы

УДК 544.03

Сжатие атома водорода. Гравитация. Температура

Р.А. Турусов, д-р физ.-мат. наук

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской Академии наук (Москва, 119991, Россия)

E-mail: rob-turusov@yandex.ru

DOI: 10.31044/1994-6260-2025-0-3-2-7

Статья поступила в редакцию 09.07.2024

После доработки 09.10.2024

Принята к публикации 04.12.2024

В работе получена формула, связывающая радиус атома водорода с оказываемым на него внешним давлением. Формула содержит только фундаментальные константы. Обсуждается возможность разрушения атома водорода и появления температуры. Предложен критерий разрушения атома.

Ключевые слова: планета, атом водорода, сфера, сжатие, давление, разрушение, закон Кулона, второй закон Ньютона, модель Бора, уравнение Шредингера.

Атом водорода необходим человечеству как источник и элемент хранения колоссальной энергии. Как известно, эта энергия в полной мере проявляет себя в водородной бомбе. В последнее время бурно развиваются исследования по извлечению из водорода энергии посредством химических реакций [1, 2]. В работе [1] представлены обзор и анализ возможных способов извлечения энергии из водорода химическим путем. Это водородная энергетика.

Обратимся к данным астрофизиков по нашим солнечным планетам. Известно, что Юпитер состоит на 90% из водорода, Сатурн — на 96%, Уран и Нептун — на 83 и 80%. Солнце на 73,5% состоит из водорода. Эти данные позволяют предположить, что и Земля вначале состояла из водорода.

И только потом из водорода, как из протипа, произошли все элементы Земли.

Если предположить, что, например, вся Солнечная система, благодаря гравитации, произошла из разреженного водородного облака, то атом водорода оказывается исходным элементом создания всего, что есть на Земле и в Солнечной системе. Предложенная в работе [3] промежуточная модель развития Земли предполагает ее преобразование из первоначально жидкой сравнительно малой планеты Пангеи радиусом 3470 км со сплошной корой [4] в шар диаметром 6370 км с материками, т.е. с разорванной сплошной корой [5, 6]. Для дальнейшего развития модели необходимо решение задачи о сжатии и возможном разрушении атома.

До настоящего времени под всесторонним сжатием вещества подразумевается сжатие сплошной среды. Например, в теории упругости всестороннее сжатие вещества описывается законом Гука $dp/dv = K$, где K — константа — модуль объемного сжатия; v — относительный объем; p — давление. Возможно, к сжатию вещества применим потенциал Леннарда—Джонса $u = \frac{B}{r^{12}} - \frac{A}{r^6}$. Здесь u — потенциальная энергия взаимодействия двух частиц, A и B — константы. Из этого потенциала можно получить модуль Юнга или модуль всестороннего сжатия вещества [7]. Но мы не знаем величин констант, входящих в эти соотношения. И всюду речь идет о сжатии межатомных или межмолекулярных связей. Сами атомы предполагаются материальной точкой, не имеющей размера и, естественно, не сжимаемой.

Сжатие атома водорода

Сформулируем задачу следующим образом. На атом снаружи действует распределенное давление p . Например, давят со всех сторон такие же атомы, но давление считаем распределенным равномерно по поверхности атома. Поверхность атома полагаем сферой радиуса r . По опыту мы знаем, что сжать атом очень трудно. Например, для того чтобы начался термоядерный синтез в водородной бомбе, для сжатия вещества применяется атомный взрыв. Предполагаемое давление для слияния ядер 10^{12} атмосфер. Для центра нынешней Земли в предположении, что Земля жидкая и послойно наращивалась [3, 8—14], приближенная оценка давления без учета сжимаемости вещества дает 3,4 млн атмосфер.

$$\begin{aligned} p(0, R_E) &= -\sigma_r(r, R_E) = \\ &= \int_r^{R_E} G \frac{4\pi r^3 \rho^2 2\pi r^2 dr}{3\pi r^4} = \frac{4}{3} \pi G \rho^2 (R_E^2) = \\ &= 34234 \cdot 10^7 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \approx 3,4 \cdot 10^5 \text{ МПа} \approx \\ &\approx 3,4 \cdot 10^6 \text{ атм}; G = 6,672 \cdot 10^{-11} \frac{\text{Нм}^2}{\text{кг}} \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь использована средняя плотность Земли без учета сжатия вещества: $\rho = \approx 5500 \text{ кг/м}^3$. В формуле (1) обозначены: R_E — радиус Земли; r — текущий радиус; G — гравитационная постоянная; σ_r — радиальное напряжение.

Как известно, радиус атома водорода равен примерно $0,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, радиус ядра меньше 10^{-14} м . По объему ядро занимает менее чем 10^{-12} долю атома, или менее одной триллионной доли атома [15]. Атом — это практически пустое пространство, которое очень трудно сжать. Основной постулат модели Бора [16] — скалярное соотношение $mvr = h$ для водорода в основном состоянии, т.е. момент импульса электрона на орбите есть константа, равная константе Планка. Если обратимся к соотношению неопределенности [17], то опять для электрона $mvr \cong h$. Неопределенность по двум углам приводит к тому же соотношению $mvr \cong h$, т.е. — к сфере. Если обратиться к импульсу Ферми p_f , отражающему некоторое предельное состояние электрона, и при этом электрон остается в пространстве r , опять получаем соотношение $p_f r \cong h$ [18]. В решении уравнения Шредингера для основного состояния атома водорода получаем число $l = 0$ [19]. Это означает, что проекция момента импульса электрона на любое направление в атоме водорода равна нулю. Вектор, не имеющий проекции на любое направление, есть скаляр. Все это позволяет не конкретизировать форму орбиты электрона, но не запрещает считать форму атома сферической, совпадающей с формой орбиты электрона для атома в основном состоянии [19]. То есть электрон реализует очень тонкую по сравнению с радиусом атома водорода сферическую оболочку толщиной δ . Значительная часть силы противодействия внешнему давлению p на атом возлагается на центробежную силу, действующую на электрон. И, кроме того, в сферической оболочке, как в твердотельной структуре, вследствие ее сжатия реализуются окружные напряжения σ_ϕ (рис. 1).

Имеем следующее исходное уравнение и уравнение равновесия полусферы:

$$mvr = h/2\pi;$$

$$\frac{mv^2}{r} + \sigma_\phi 2\pi r \delta = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} + p\pi r^2. \quad (2)$$

Предположим, что оболочка тонкая и основная нагрузка воспринимается центробежной силой. Пренебрежем вторым слагаемым слева в уравнении (2).

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} + p\pi r^2. \quad (3)$$

Из (3) получаем формулу, связывающую гравитационное давление с радиусом атома водорода:

$$m_e vr = h/2\pi;$$

$$p(r) = \frac{1}{4\pi^2\epsilon_0} \frac{e^2}{r^5} \left(\frac{4\pi\epsilon_0 h^2}{m_e e^2} - r \right). \quad (4)$$

Первое слагаемое в скобках в (4) — это боровский радиус:

$$r_B = \frac{4\pi\epsilon_0 h^2}{m_e e^2}. \quad (5)$$

Получаем окончательно:

$$p(r) = \frac{1}{4\pi^2\epsilon_0} \frac{e^2}{r^5} (r_B - r). \quad (6)$$

В выражение (6), кроме текущего радиуса, входят четыре фундаментальные константы: постоянная Планка $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Н·м·с, масса электрона $m_e = 9,1086 \cdot 10^{-31}$ кг, заряд ядра $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл и электрическая постоянная $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Кл²/(Н·м²). Боровский радиус есть комбинация этих фундаментальных констант и потому тоже величина фундаментальная и равная $r_B = 0,528 \cdot 10^{-10}$ м. По сути, давление p это есть электрическое взаимодействие электрона рассматриваемого атома с электронами окружающих его атомов.

После подстановки указанных фундаментальных констант в формулу (6) получаем чи-

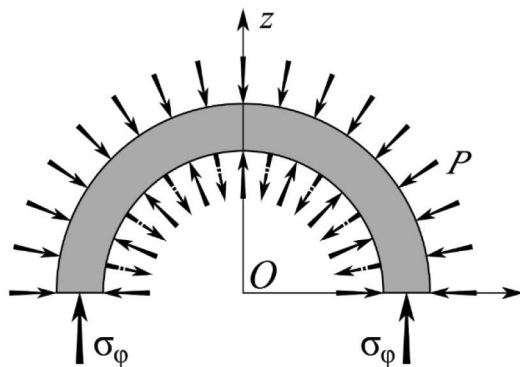


Рис. 1. Равновесие полусферы атома водорода.

Снаружи приложено гравитационное давление P , оказываемое на атом посредством окружающих атомов водорода. К центру атома направлены и электрические (кулоновские) силы (стрелки с разрывом). Противостоят этому давлению и кулоновским силам центробежная сила (стрелки изнутри от центра) и окружные напряжения σ_ϕ , действующие по толщине сферической оболочки

сленную формулу связи давления с изменяющимся радиусом r атома водорода в Паскалях:

$$\begin{aligned} p(r) &= \frac{1}{4\pi^2\epsilon_0} \frac{e^2}{r^5} (r_B - r) = \\ &= 7,355 \cdot 10^{-29} \frac{(0,528 \cdot 10^{-10} - r)}{r^5} \text{ Па}. \end{aligned} \quad (7)$$

График зависимости давления от текущего радиуса сжимаемого атома дан на рис. 2. Следует предположить возможные варианты сжатия атома. Первый вариант — когда толщина оболочки при сжатии остается неизменной (как здесь). Второй вариант — неизменным остается объем оболочки. Тогда толщина с уменьшением радиуса атома при его сжатии будет возрастать. $4\pi r^2 \delta = 4\pi r_0^2 \delta_0$. Отсюда получаем:

$$\delta = \delta_0 (r_0/r)^2.$$

Например, при уменьшении радиуса атома в семь раз толщина оболочки увеличивается в 49 раз. Но и в этом случае оболочка остается тонкой по отношению к радиусу атома.

Разрушение атома водорода

Поскольку атомы представляются нам в виде сфер, то, как известно, координацион-

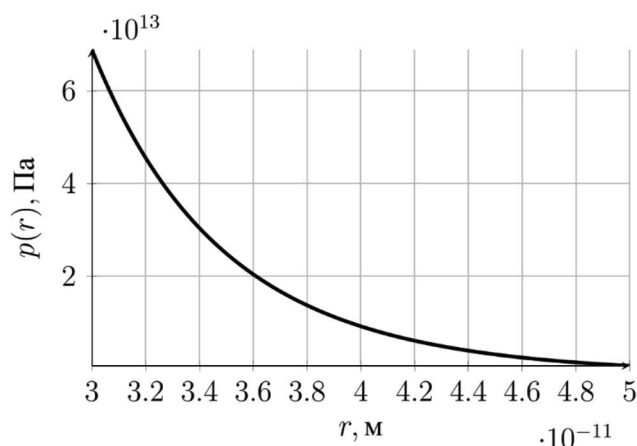


Рис. 2. Взаимосвязь давления и радиуса сжимаемого атома водорода (формулы (4)–(7))

ное число для таких плотно упакованных частиц равно 12. То есть вокруг каждой сферы или шара плотно расположиться могут 12 таких же сфер. Здесь каждая частица имеет отрицательный заряд e . То есть эти окружающие атомы через кулоновское взаимодействие реализуют гравитационное сжатие рассматриваемого атома, находящегося в равновесии. Запишем, как и ранее, равновесие полусферы, считая ее тонкой, и квантовый момент импульса оболочки, образуемой электроном:

$$mvr = h;$$

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2}{r^2} + \frac{6e^2}{r^2} \right). \quad (8)$$

В результате решения системы получаем некоторый критический для сжимаемого атома радиус:

$$r_{\text{кр}} = \frac{4\pi\epsilon_0 h^2}{7m_e e^2} = \frac{r_B}{7}. \quad (9)$$

Оценим соответствующее этому радиусу гравитационное давление по формуле (6):

$$\begin{aligned} p(r) &= \frac{1}{4\pi^2 \epsilon_0} \frac{e^2}{r^5} (r_B - r) = \frac{14406}{4\pi^2 \epsilon_0} \frac{e^2}{r_B^4} = \\ &= 7,355 \cdot 10^{-29} \left(\frac{14406}{(0,528 \cdot 10^{-10})^4} \right) \approx \\ &\approx 1,3633 \cdot 10^{17} \text{ Па} = 1,3633 \cdot 10^{12} \text{ атм.} \end{aligned} \quad (10)$$

При этом давлении прекращается защитное (экранирующее) действие оболочек всех окружающих атомов. Окружающие атом водорода перестают быть атомами. Вещество при этом давлении превращается в плазму из электронов и протонов. Оценим скорость электронов к этому моменту из первой формулы (8):

$$\begin{aligned} v_{\text{кр}} &= \frac{7h}{mr_B} = \frac{7 \cdot 6,626 \cdot 10^{-34}}{9,1086 \cdot 10^{-31} \cdot 0,528 \cdot 10^{-10}} = \\ &= 9,644 \cdot 10^7 \frac{\text{м}}{\text{с}}. \end{aligned} \quad (11)$$

То есть скорость электронов в образовавшейся плазме должна оказаться в три с небольшим раза меньше скорости света. Таким образом, появляется температура, сначала электронная. Вопрос — может ли провай-модествовать электрон с протоном, образовав нейтрон? Сделаем оценки вклада релятивизма:

$$\begin{aligned} \frac{v_{\text{кр}}}{c} &= \frac{7h}{cmr_B} = \frac{9,644 \cdot 10^7}{3 \cdot 10^8} = 0,3215; \\ \left(\frac{v_{\text{кр}}}{c} \right)^2 &= 0,103; \\ T &= mc^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v_{\text{кр}}}{c} \right)^2}} - 1 \right) = \\ &= mc^2 \cdot 0,056 = 2,8 \cdot 10^4 \text{ эВ.} \end{aligned} \quad (12)$$

Без учета релятивизма кинетическая энергия наших электронов

$$T = 2,65 \cdot 10^4 \text{ эВ.}$$

Можно констатировать, что поправка на релятивизм невелика.

Предположим, что при этом давлении электрон срывается с орбиты и устремляется к протону. Однако его энергии и массы не хватает для образования нейтрона (превращения протона плюс электрон в нейтрон). Напомним: масса нейтрона 939,56563 МэВ, масса протона 938,27231 МэВ. То есть для

образования нейтрона энергия электрона должна быть более 1,29332 МэВ. Поэтому электрон имеет возможность только прилипнуть к протону, передав энергию образовавшейся паре и образовав с ним составную нейтральную частицу $e + p = pe$. Если две такие нейтральные частицы встретятся, то они могут провзаимодействовать, осуществив ядерную реакцию и создав нейтрон. Из кваркового состава протона следует:

$$\begin{aligned} pe + pe + &= uud + uud + 2e = \\ &= udd + uuu + 2e = n + \Delta^{++} + 2e = \\ &= n + 1336 \text{ МэВ} + 2\nu_e. \end{aligned} \quad (13)$$

Все законы сохранения в (14) соблюдаются, включая комбинацию цветности. Действительно, цветовая комбинация протона $kjcs$ (красное, желтое, синее), нейтрона и бариона Δ^{++} тоже $kjcs$. Суммарный электрический заряд слева и справа в (13) равен нулю. Для соблюдения закона сохранения лептонного заряда должны образоваться два электронных нейтрино. Электрон должен провзаимодействовать с барионом, убирая заряд. В результате образуется нейтрон и выделяется огромная энергия 1336 МэВ. Напомним, что резонансами называются частицы, распадающиеся за счет сильного (ядерного) взаимодействия с временем жизни менее ядерного 10^{-23} с. Они описываются непрерывным спектром масс. Указанная величина 1336 МэВ характеризует максимум спектра. На что пойдет эта энергия? По-видимому, пойдет на кинетическую энергию частиц и создание давления, противостоящего гравитации.

Поскольку теперь известно давление, при котором атом водорода должен разрушиться (10), то можно оценить радиус планеты Земля на этом этапе развития, когда нет температуры и Солнце еще не «зажглось». Воспользуемся для этого формулой в начале статьи для оценки давления в растущей планете. Из нее имеем:

$$\begin{aligned} p(0, R_E) &= -\sigma_r(0, R_E) = \\ &= \int_0^{R_E} G \frac{4\pi r^3 \rho^2 2\pi r^2 dr}{3\pi r^4} = \frac{4}{3} \pi G \rho^2 \cdot (R_E^2) = \\ &\approx 1,3633 \cdot 10^{15} \text{ Па} \approx 1,3633 \cdot 10^{12} \text{ атм.} \end{aligned} \quad (14)$$

Выражение для плотности:

$$\rho_E = \frac{3M_E}{4\pi R_E^3}. \quad (15)$$

После подстановки (15) в (14) получаем выражение для давления

$$\begin{aligned} p(0, R_E) &= -\sigma_r(0, R_E) = \\ &= G \frac{3M_E^2}{4\pi R_E^4} = 1,3633 \cdot 10^{12} \text{ атм.} \end{aligned} \quad (16)$$

Из (16) находим «прошлый» радиус будущей планеты Земля, состоящей из водорода, когда давление в ее центре равно величине в (16). Получаем:

$$R_E = 803,8 \text{ км.} \quad (17)$$

Заключение

Полученная в настоящей работе формула сжатия атома водорода привела к возможности его разрушения, пока, под действием гравитации, к извлечению из атома водорода заключенной в нем максимальной энергии, к «созданию» температуры. Последние два фактора должны привести к росту давления, противостоящего гравитационному сжатию. Это противодействие приведет к увеличению радиуса планеты. А из образовавшейся высокотемпературной плазмы по мере охлаждения поверхности планеты станут образовываться более сложные, чем водород, атомы и вещества.

Указанная ситуация напоминает проблему размера «белых карликов», когда при выводе критерия Чандрасекара [20], в котором температура признана как данность, противодействие гравитации возлагается на атомы вещества с кинетической энергией, превышающей энергию Ферми [15–19]. В предлагаемой здесь модели температура появляет-

ся в результате гравитационного разрушения атома водорода.

Источник финансирования: Госзадание ФИЦ ХФ РАН.

При написании статьи не использовались технологии искусственного интеллекта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Арутюнов В.С.** Сб. «Получение, хранение и применение водорода. Новые идеи и перспективные разработки». М.: РАН, 2023.
2. **Kuperman A.M., Sergeev A.Yu., Turusov R.A., Solodilov V.I.** Influence of a Sealing Layer on the Physical and Mechanical Properties of the Shell of a High-Pressure Vessel for Hydrogen Storage // Russian J. Chem. Phys. 2022. V. 16. N 6. P. 1172.
3. **Turusov R.A.** Integrated model for planet stress-strain state development. Main hypotheses for planet solid crust formation and growth // Eur. Phys.J. Plus. 2021. 136, 830. <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-021-01825-x>.
4. **Meservey R.** Topological inconsistency of continental drift on the present-sized Earth // Science 1969. V. 166. P. 609—611.
5. **Wegener A.L.** Die Entstehung der Kontinente // Geologische Rundschau. 1912. 3 (4). P. 276—292. Bibcode: 1912 GeoRu...3...276 W.
6. **Vogel K.** In: Barone M., Selleri F. New York: Frontiers of Fundamental Physic, Plenum Press, 1994.
7. **Гуревич Г.И.** Деформируемость сред и распространение сейсмических волн. М.: Наука, 1974.
8. **Турусов Р.А., Давтян С.П.** и др. Механические явления в условиях распространения фронта отверждения // Доклады АН СССР. 1979. Т. 247. № 1. С. 97—99.
9. **Турусов Р.А., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С.** О формировании напряжений и разрывов в процессе фронтального отверждения // Доклады АН СССР. Т. 260. № 1. 1981. С. 90—94.
10. **Метлов В.В., Турусов Р.А.** О формировании напряженного состояния вязкоупругих тел, растущих в условиях фронтального отверждения // Изв. АН СССР. Механика твердого тела. 1985. № 6. С. 145—160.
11. **Турусов Р.А.** Механика фронтально растущих тел. М.: Изд. МИСИ—МГСУ, 2022. 175 с.
12. **Турусов Р.А., Метлов В.В.** Континуальная теория механических явлений при фронтальном отверждении полимеров и композитов // Высокомолек. Соединения. Серия А. 1994. Т. XXXV. № 3. С. 54—63.
13. **Метлов В.В., Турусов Р.А.** О законе взаимодействия двух растущих в вязкой среде твердых тел // Доклады АН СССР. 1987. Т. 293. № 1. С. 94—98.
14. **Елаков А.Б., Турусов Р.А., Богачев Е.А., Сергеев А.Ю.** Моделирование напряженно-деформированного состояния нетканого холста при намотке на цилиндрическую оправку // Санкт-Петербургский политехнический университет, Журнал инженерной науки и технологии. 2018. 24 (02). С. 149—160. DOI: 10.18721/JEST.240213.
15. **Doucet Luc S., Laurent O., Ionov D.A., Mattielli N., Debaille V., Debouge W.** Archean lithospheric differentiation: Insights from Fe and Zn isotopes // Geology. 2020. June 19. <https://doi.org/10.1130/G47647.1>.
16. **Bohr N.** On the Constitution of Atoms and Molecules, Part I // Philosophical Magazine. 1913. V. 26. P. 1—24.
17. **Heisenberg W.** Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik // Zeitschrift für Physik. 1927. V. 43. P. 172—198.
18. **Glyde H.** Intermediate Condensed Matter Physics. 2018. V. 20. P. 825.
19. **Ципенюк Ю.М.** Квантовая микро- и макрофизика. М.: Физматкнига, 2006.
20. **Subramanyan Chandrasekhar.** On Stars, Their Evolution and Their Stability // Nobel Lecture, December 8, 1983. Nobelprize.org. 23.

Экология

УДК 628.196

Использование отходов от переработки злаковых культур для удаления разливов углеводородов с водной поверхности. 4. Плодовые оболочки зерен ячменя, овса и гречихи (обзор мировой и отечественной литературы)

И.Г. Шайхиев¹, д-р техн. наук, К.И. Шайхиева¹, канд. техн. наук,
С.В. Свергузова², д-р техн. наук, Т.Р. Дебердеев³, д-р техн. наук

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет (г. Казань, 420015, Россия)

²Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (г. Белгород, 308012, Россия)

³Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта (г. Калининград, 236041, Россия)
E-mail: ildars@inbox.ru

DOI: 10.31044/1994-6260-2025-0-3-8-17

Статья поступила в редакцию 21.05.2024

После доработки 07.09.2024

Принята к публикации 19.10.2024

Обобщены сведения литературных источников по использованию плодовых оболочек зерен ячменя, гречихи и овса, в качестве сорбционных материалов для ликвидации разливов углеводородов с водной поверхности. Приведены краткие сведения по составу плодовых оболочек, объемам их образования. Показано, что плодовые оболочки зерновых культур являются распространенным, многотоннажным, эффективным и дешевым сорбционным материалом для удаления нефти и продуктов ее переработки с водной поверхности. Показано, что сорбционные характеристики данных материалов по нефти и нефтепродуктам возможно увеличить модификацией различными химическими реагентами и физико-химическими методами.

Ключевые слова: плодовые оболочки зерен ячменя, гречихи и овса, модификация, нефть, нефтепродукты, разлив, водная поверхность, удаление.

В продолжение обобщения сведений мировых литературных источников об использовании отходов от переработки злаковых культур в качестве нефтесорбентов [1—3] в настоящей статье собрана информация об исследовании плодовых оболочек зерен ячменя, овса и гречихи в качестве сорбционных материалов для ликвидации аварийных разливов углеводородов с водной поверхности.

**Использование плодовых оболочек
зерен ячменя для извлечения
углеводородов с водной поверхности**

Ячмень (лат. *Hordeum*) — род растений семейства Злаки (*Poaceae*). Наиболее типичным выращиваемым видом является ячмень обыкновенный (*Hordeum vulgare*). Объемы выращивания ячменя в мире в 2020 г. составили более 157 млн т. Первое место в мире по объемам выращивания (20,94 млн т в 2020 г.) и отведенных земель занимает Российская Федерация. 70% зерен ячменя идет на откорм сельскохозяйственных животных. Остальная масса — на производства пива, перловой и ячневой крупы и др.

Естественно, при переработке зерен ячменя образуются отходы в виде плодовых оболочек зерен ячменя (ПОЗЯ). Некоторые данные по составу ПОЗЯ приведены в обзоре [4]. В этой же работе обобщены данные по использованию отходов от переработки биомассы ячменя (солома, ПОЗЯ) в качестве сорбционных материалов различных загрязнений из водных сред.

ПОЗЯ также исследовались в качестве сорбционных материалов для удаления нефти и нефтепродуктов с поверхности воды. Определено, что удельная поверхность ПОЗЯ составила $0,44 \text{ м}^2/\text{г}$, а истинный объем частиц, содержащихся в 1 г сорбционного материала, составляет $0,28 \text{ см}^3$ [5]. Определены значения мак-

симальной сорбционной емкости по нефти и нефтепродуктам, которые составили: по нефти карбонового отложения — $5,3 \text{ г/г}$, девонского отложения — $4,7 \text{ г/г}$, по отработанным маслам марок И-40А и КС-19 — $6,5$ и $7,3 \text{ г/г}$ соответственно [5]. В динамических условиях максимальная нефтеемкость ПОЗЯ не превышала 5 г/г [6]. Также определено, что значение максимального водопоглощения составило для данного реагента $2,56 \text{ г/г}$ [7].

Проведены испытания нативных ПОЗЯ для удаления пленок нефти с водной поверхности. Содержание карбоновой и девонской нефтей составило 3 см^3 на поверхности 50 см^3 воды, количество сорбционного материала — 1 г. Выявлено, что при нанесении указанной дозы ПОЗЯ на поверхность нефти эффективность извлечения последней с водной поверхности составила: $87,58\%$ — для девонской нефти, $95,72\%$ — для карбоновой [8]. С целью увеличения нефтепоглощающей способности проводилась обработка ПОЗЯ $0,5\text{—}3\%$ -ми растворами кислот (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl и CH_3COOH) в течение 30 мин. Установлено, что наилучшие характеристики достигаются при обработке сорбционного материала 1% -м раствором H_2SO_4 , при этом наблюдается некоторое увеличение сорбционных характеристик по нефтям и снижение водопоглощения в статических условиях [5, 8]. Модификация ПОЗЯ растворами остальных кислот приводит, вопреки ожидаемому, к снижению эффективности удаления нефтей и некоторому снижению водопоглощения. При проведении экспериментов в динамических условиях наблюдается аналогичная зависимость по показателю максимальной нефтеемкости [8].

С целью повышения эффективности извлечения нефтей девонского и карбонового отложений с водной поверхно-

сти и увеличения гидрофобности ПОЗЯ обрабатывались при различных режимах плазмообработки в атмосфере следующих газов: воздух, смесь пропана с бутаном (70:30), аргона с воздухом (70:30) и аргона с пропаном (70:30). Выявлено, что обработка плазмой в атмосфере воздуха способствует увеличению гидрофильности сорбционного материала и негативно сказывается на удалении углеводов с поверхности воды и максимальную сорбционную емкость. В ходе проведения экспериментов выявлено, что наибольшая степень извлечения нефтей наблюдается для образцов, подвергнутых обработке ВЧЕ плазмой пониженного давления в потоке пропана с бутаном (70:30) [64] и аргона с пропаном (70:30) при следующих параметрах: давление в камере плазмотрона (P) — 26,6 Па, сила тока на аноде (I_a) — 0,6 А, напряжение на аноде (U_a) — 2,5 кВ, время плазмообработки (t) — 5 мин и скорость подачи плазмообразующего газа (Q) — 0,06 г/с [5, 9, 10]. Установлено, что степень удаления нефти девонского отложения (3 см³ на поверхности 50 см³ воды) нативными ПОЗЯ составила 95,13%. После плазмообработки в указанных режимах данный показатель составил 99,93% (пропан—бутан) и 99,81% (аргон—пропан) при одновременном снижении водопоглощения на 35,74 и 32,38% соответственно [5] за счет гидрофобизации поверхности [11].

Кроме того, показана возможность интенсификации процессов деструкции масел (10W-40) на водной поверхности иммобилизованными клетками углеводородокисляющих микроорганизмов на органических субстратах. В качестве последних использовались отходы сельского хозяйства, в том числе и ПОЗЯ. Выполнена оценка степени деструкции нефти и ее компонентов искусственно созданными консорциумами микроорганизмов, относящихся к родам

Rhodococcus, *Corynebacterium*, *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Flavobacterium*, *Mycobacterium*, *Arthrobacter*, *Bacillus* и др. Показано, что применение ПОЗЯ в качестве носителей для иммобилизации нефтеокисляющих бактерий ускоряет интенсификацию биодegradации нефтепродуктов в воде в сравнении с использованием суспендированных клеток. Выявлено, что максимальный эффект (92,2%) разложения углеводов масел достигается на 12-й день с начала контактирования консорциума микроорганизмов, иммобилизованных на поверхности ПОЗЯ [12, 13].

Аналогичные эксперименты проводились для разложения пленок нефти с водной поверхности. Выявлено, что при использовании в качестве носителя ПОЗЯ степень разложения нефти на 21-й день контактирования с биомассой иммобилизованных микроорганизмов достигает 80,2%. Также определено, что без применения сорбентов, при использовании только консорциума бактерий эффективность утилизации нефти остается на уровне 21—34%, а без сорбентов и микроорганизмов — не превышает 3,1% [14, 15]. Выявлено, что степень дегradации нефти при использовании консорциума микроорганизмов из 3 видов бактерий меньше, чем при иммобилизации 10 видов микроорганизмов на поверхности ПОЗЯ [16].

Использование плодовых оболочек зерен овса для извлечения углеводов с водной поверхности

Овес (*Avena*) — род однолетних травянистых растений семейства Злаки, или Мятликовые (*Poaceae*), включающий широко известный вид — овес посевной (*Avena sativa* L.), возделываемый в промышленных масштабах как пищевое и кормовое растение. Объемы выращивания овса составили в 2022 г. более 25 млн т, причем странами, где

овес выращивается в наибольшем объеме, являются Канада (5,23 млн т), Россия (4,53 млн т) и Австралия (1,73 млн т). При переработке овса вторым по объему образования отходом после соломы являются плодовые оболочки зерен овса (ПОЗО), образующиеся при шероховке зерен на элеваторах. Состав последних приведен, в частности, в работе [17] и обзоре [18].

На действующих производствах отходы переработки овса, как правило, утилизируются сжиганием, компостированием [19], используются в качестве вторичных материальных ресурсов в различных отраслях промышленного производства ячменя (в хлебопекарной, кондитерской, масложировой, микробиологической и косметологической) [20]. Одним из путей применения ПОЗО является их использование в качестве сорбционных материалов для удаления различных загрязняющих веществ, в том числе и нефти, а также продуктов ее переработки, из водных сред [18].

Определена максимальная сорбционная емкость ПОЗО по нефти карбонового и девонского отложений в статических условиях, которая составила 5,38 и 4,52 г/г соответственно [21]. Значение нефтеемкости ПОЗО в динамических условиях составило 2,78 г/г для нефти карбонового отложения, 2,67 г/г — для нефти девонского отложения. Также определено значение максимального водопоглощения, которое составило 4,7 г/г [21].

Высокие значения максимального водопоглощения способствуют тому, что при извлечении нефти с водной поверхности нативными образцами ПОЗО вода будет конкурировать с нефтью за сорбционную поверхность, снижая нефтепоглощение сорбционного материала. В частности, выявлено, что при удалении пленки нефти карбонового отложения эффективность

извлечения последней нативным сорбентом составила всего 61% [22].

С целью повышения нефтепоглощения и снижения водопоглощения при удалении пленок нефти с водной поверхности исследовали, в частности, влияние кислотной обработки на сорбционные характеристики ПОЗО. Для этого проводилась обработка оболочек зерен овса водными растворами H_2SO_4 с концентрацией действующего вещества 0,5—3% в течение 15 мин. Показано, что обработка 3%-м раствором H_2SO_4 способствует увеличению значений максимальной сорбционной емкости: по нефти девонского отложения — с 4,52 до 5,85 г/г, по карбоновой нефти — с 5,38 до 6,46 г/г, т.е. более чем на 1,1 г/г в обоих случаях. Обработка ПОЗО менее концентрированными растворами серной кислоты приводила к снижению названного показателя [21]. При проведении экспериментов по извлечению нефтей с водной поверхности образцами ПОЗО, модифицированными 3%-м раствором H_2SO_4 , также наблюдалось увеличение поглощения нефтей и снижение водопоглощения [21].

Также исследовались возможности увеличения нефтепоглощения нефтей и снижения поглощения воды за счет плазменной обработки ПОЗО. В результате проведения экспериментов выявлено, что наибольшие значения нефтепоглощения имеют образцы, обработанные в атмосфере аргона с пропаном (70:30) и пропана с бутаном (70:30). Эффективность извлечения девонской нефти, налитой в количестве 3 см³ (2,67 г) составила в обоих случаях 99,74%, а снижение водопоглощения превысило 84% [125]. Выявлено, что наибольшая эффективность достигается при обработке ПОЗО ВЧЕ плазмой пониженного давления при следующих параметрах: плазмообразующий газ — смесь пропана с бута-

ном (70:30), P — 26,6 Па, I_a — 0,6 А, U_a — 2,5 кВ, t — 5 мин и Q — 0,06 г/с [23].

Кроме кислотной и плазменной модификаций ПОЗО определялось влияние термического воздействия на сорбционные характеристики последних. Термическое воздействие проводилось при температуре 150—160 °С в течение 15 мин. Выявлено, что термическое воздействие на ПОЗО приводит к тому, что значение максимальной нефтеемкости термомодифицированного образца (ТОПОЗО) по нефти девонского отложения, равное 6,01 г/г, практически превышает таковой показатель для ПОЗО (4,52 г/г) [24]. Данное обстоятельство объясняется наличием на поверхности ТОПОЗО пор различных размеров, в которые сорбируются компоненты нефти различной молекулярной массы и, соответственно, размеров [24]. Термическая обработка способствует снижению максимального водопоглощения на 0,71 г/г по сравнению с нативным образцом сорбционного материала [25].

Термическое воздействие также способствует увеличению поглощения нефти с водной поверхности при одновременном снижении водопоглощения. Выявлено, что процесс поглощения нефти образцами ПОЗО и ТОПОЗО носит физический характер [26].

Использование плодовых оболочек зерен ржи для извлечения углеводов с водной поверхности

Рожь посевная, или рожь культурная (*Secale cereale*) — однолетнее или двулетнее травянистое растение, вид рода Рожь (*Secale*) семейства Злаки, или Мятликовые (*Poaceae*). Рожь выращивается преимущественно в Северном полушарии. Наибольший объем выращивания в 2022 г. наблюдался в Германии — 3122 тыс. т, Польше — 2337 тыс. т и России — 2179 тыс. т.

Рожь — типичная хлебная зерновая культура. Из зерна изготавливают ржаной квас, производят муку, идущую преимущественно на хлеб, получают крахмал, а также используют его как сырье для производства спирта. При лущении зерен образуется отход производства — плодовые оболочки зерен ржи (ПОЗР). Последние возможно широко использовать в различных отраслях промышленного и сельскохозяйственного производств, в том числе и в качестве сорбционных материалов для извлечения различных загрязнений из водных сред [27, 28].

Однако литературные сведения об использовании ПОЗР в качестве нефтесорбентов весьма ограничены. Лишь в работе [29] указывается, что продукты шелушения зерен злаковых культур, в том числе и ржи, возможно использовать для удаления разливов бензинов различных марок, керосина и дизельного топлива с водной поверхности. Определены значения максимальной сорбционной емкости по названным сорбатам в статических и динамических условиях [29].

Использование плодовых оболочек зерен гречихи для извлечения углеводов с водной поверхности

Гречиха посевная (*Fagopyrum esculéntum*) — вид травянистых растений рода Гречиха (*Fagopyrum*) семейства Гречишные (*Polygonaceae*), хлебное и медоносное растение. Крупяная хлебная культура, относящаяся к псевдозерновым: семена идут в пищу человека и отчасти на корм животных. Россия является крупнейшим производителем гречихи в мире — в 2022 г. было произведено 1222 тыс. т, в Китае — 506 тыс. т, на Украине — 148 тыс. т. Одним из основных отходов на предприятиях по переработке зерна гречихи являются плодовые оболочки зерен (ПОЗГ).

Учитывая тот факт, что при переработке 1 т зерен гречихи образуется ~200 кг оболочек, в России в 2022 г. образовалось более 240 тыс. т ПОЗГ.

Состав ПОЗГ и пути их использования в различных отраслях промышленного и сельскохозяйственного производства приведен в обзоре [30]. Использование отходов от переработки гречихи, в том числе и ПОЗГ, в качестве сорбционных материалов для удаления различных загрязнений из водных сред приведено в обзоре [31].

Исследовано использование ПОЗГ в качестве нефтесорбента. Определено, что максимальная сорбционная емкость нативного материала составляет: по бензину марки АИ-92 — 1,35 г/г, по дизельному топливу — ~1,6 г/г, по маслу — 2,52 г/г, по нефти — 3,16 г/г [32, 33]. Сопоставимые данные по максимальной нефтеемкости ПОЗГ (3,0—3,5 г/г) приводятся в работах [34, 35]. Несколько разные данные по нефтеемкости названного материала приводятся в работах [36—38], согласно которым максимальная нефтеемкость ПОЗГ составляет 1,58 [36], 6,1—6,8 г/г [37, 38]. По всей видимости, такой большой разброс показателей связан с различными методиками определения значения максимальной нефтеемкости. В работе [39] найдено, что максимальная сорбционная емкость по нефти составляет 1,12 г/г, по вакуумному маслу — 1,14 г/г, по дизельному топливу — 0,96 г/г, по керосину — 0,89 г/г.

В работах [40—44] показано получение сорбентов из ПОЗГ и последующее их применение для удаления различных углеводородов с водной поверхности. Реагенты получались путем обработки исходного воздушно-сухого сырья горячей дистиллированной водой при 90 °С, а затем — водным раствором этилового спирта (1:1). После этого замачивали в концентрированной HCl с последующей обработкой

концентрированным раствором NaOH в течение 2 часов при комнатной температуре. Другой способ заключался в замораживании промытого сырья при температуре –20 °С в течение 50 ч, после чего размораживали с помощью водяного пара при температуре 100 °С. Для определения сорбционной емкости использовался сорбционный материал фракции 0,1—0,2 мм [40]. Определены значения статической обменной емкости по нефтепродуктам, которые составили: по керосину — 4,8 мг/г, по бензину АИ-92 — 9,3 мг/г, по дизельному топливу — 20,9 мг/г для образца, подвергнутого кислотно-щелочной обработке. Для образца ПОЗГ, модифицированного замораживанием, — 4,2, 6,6 и 15,1 мг/г соответственно [40—44].

Для увеличения сорбционных характеристик ПОЗГ последние, также как и ПОЗР, подвергались воздействию горячей воды, органических спиртов и термообработке [45]. Указывается, что модификация способствует увеличению максимальной нефтеемкости с 3,16 до 4,83 г/г.

Зенитовой Л.А. с соавторами ПОЗГ использовали в качестве наполнителя полиуретанов, применяемых для сорбции нефти с водной поверхности. Выявлено, в частности, что эластичный пенополиуретан имеет значение максимальной нефтеемкости несколько выше 18 г/г, а наполненный 45% ПОЗГ — от 8,6 до 16,1 г/г в зависимости от типа нефти, вязкости и месторождения [46—51]. Указывается, что поглощенная нефть может быть регенерирована из массы сорбента с помощью отжима или центрифугирования. В зависимости от физического и химического свойств нефти извлечение методом отжима происходит на ~50—85%. С ростом количества циклов поглощения—отжима сорбционная способность падает, но после 10 циклов отжима остается на уровне 50%. Наилучшие по-

казатели нефтеемкости при многократном использовании сорбента наблюдаются при отдыхе после каждого цикла отжима в течение 1 ч. Чем мельче сорбент, тем больше количество извлеченной нефти [48—51]. Установлено, что для извлечения поглощенного продукта также эффективен метод центрифугирования. Количество извлеченной нефти составляет ~80—85%. Наибольшее количество нефти извлекается за первые 15—20 мин [52].

Отмечена также возможность использования ПОЗГ в качестве носителя для иммобилизации консорциума микроорганизмов для разложения остаточных количеств масел [13, 14, 53] и нефти [15, 16] с водной поверхности. Выявлено, что при содержании микроорганизмов в количестве до 10^6 Кл/см³ эффективность разложения масел на 9—12-й день контактирования с консорциумом бактерий составляет 32,2—45,1% [53]. Отмечается, что по эффективности утилизации указанных загрязнений консорциумы бактерий уступают таковым, нанесенным на поверхности оболочек ячменя, занимая второе место среди исследованных отходов сельскохозяйственного производства.

Также исследована нефтеокисляющая активность 22 бактериальных штаммов, выделенных из различных объектов окружающей среды. Установлено, что максимальной активностью обладают 4 штамма, обозначенные авторами как ВГТУ-02, ВГТУ-13, УВ-2, ЗСК-1. Для них были определены показатели гидрофобности (максимальное значение у ЗСК-1) и эмульгирующей активности (максимум у УВ-2). Изучена динамика роста указанных бактериальных штаммов на средах, содержащих в качестве единственного источника углерода нефть и дизельное топливо. Показано, что наибольшей скоростью роста на субстратах, в том числе и ПОЗГ, обладает штамм

ВГТУ-02. Исследована способность бактерий ВГТУ-02 к иммобилизации на ПОЗГ с целью получения биосорбента [54].

Выводы

В настоящем обзоре обобщены сведения литературных источников по использованию плодовых оболочек зерен наиболее распространенных сельскохозяйственных культур (пшеница, рис, ячмень, овес и др.) в качестве сорбционных материалов для ликвидации разливов углеводородов с водной поверхности. Приведены краткие сведения по составу плодовых оболочек, объемам их образования. Показано, что плодовые оболочки зерновых культур являются распространенным, многотоннажным, эффективным и дешевым сорбционным материалом для удаления нефти и продуктов ее переработки с водной поверхности. Сорбционные характеристики данных материалов по нефти и продуктам ее переработки возможно увеличить модификацией различными химическими реагентами и физико-химическими методами. Выявлено, что плодовые оболочки зерновых культур могут использоваться в качестве наполнителя пенополиуретанов для снижения стоимости сорбента и носителя для иммобилизации микроорганизмов-деструкторов углеводородов.

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Казанского национально-исследовательского технологического университета. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

При написании работы технологии искусственного интеллекта не использовались.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И., Свергузова С.В. и др. Использование отходов от переработки злаковых культур для удаления разливов углеводородов с водной поверхности. 1. Пшеничная и рисовая солома (обзор мировой литературы) // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2024. № 9. С. 11—22.
2. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И., Свергузова С.В. и др. Использование отходов от переработки злаковых культур для удаления разливов углеводородов с водной поверхности. 2. Ячменная и кукурузная солома (обзор мировой литературы) // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2024. № 10. С. 27—36.
3. Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И., Свергузова С.В. и др. Использование отходов от переработки злаковых культур для удаления разливов углеводородов с водной поверхности. 3. Плодовые оболочки зерен пшеницы и риса (обзор мировой и отечественной литературы) // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2025. № 2. С. 2—12.
4. Шайхиев И.Г., Гальблауб О.А., Гречина А.С. Использование отходов от переработки ячменя в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред (обзор литературы) // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 23. С. 110—117.
5. Гальблауб О.А. Очистка водных сред от нефтепродуктов модифицированным отходом переработки ячменя. Дисс. ... канд. техн. наук, Казань. 2013. 125 с.
6. Степанова С.В., Кондаленко О.А., Трушков С.М. и др. Ликвидация разливов нефти сорбционным методом с применением новых материалов // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 10. С. 159—161.
7. Шайхиев И.Г., Кондаленко О.А., Трушков С.М. Отходы от переработки злаковых культур — сорбционные материалы для удаления нефти с водных акваторий // Журнал экологии и промышленной безопасности. 2010. № 3. С. 103—105.
8. Кондаленко О.А., Шайхиев И.Г., Трушков С.М. Отходы от переработки сельскохозяйственных культур в качестве сорбентов для удаления нефтяных пленок с поверхности воды // Экспозиция Нефть Газ. 2010. № 5. С. 46—50.
9. Шайхиев И.Г., Степанова С.В., Кондаленко О.А. и др. Исследование удаления нефтяных пленок с водной поверхности плазмообработанными отходами злаковых культур. 3. Лузгой ячменя // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 15. С. 244—251.
10. Кондаленко О.А., Степанова С.В., Шайхиев И.Г. и др. Повышение сорбционной способности лузги ячменя воздействием потока плазмы // Безопасность в техносфере. 2012. Т. 1. № 6. С. 57—62.
11. Гальблауб О.А., Степанова С.В., Шайхиев И.Г. и др. Исследование изменения поверхности семенных оболочек ячменя под влиянием плазмы пониженного давления // Проблемы региональной экологии. 2014. № 5. С. 127—130.
12. Morozov N.V., Ganiev I.M. Microbiological removal of engine oils from natural water using plant-derived sorbents // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2016. V. 7. N 5. P. 1728—1735.
13. Morozov N.V., Ganiev I.M. Intensification of the biotreatment processes of natural and waste water, contaminated with spent lubricating oils with sorbents of various nature // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2021. V. 815. Article 012025. P. 1—6.
14. Морозов Н.В. Управляемая биоремедиация нефтезагрязнений в природных водах органическими сорбентами разнообразного происхождения // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 11. С. 137—142.
15. Морозов Н.В., Хуснетдинова Л.З., Жукова О.В. Использование иммобилизованных на органическом сорбенте нефтеокисляющих микроорганизмов для очистки воды от нефти // Фундаментальные исследования. 2011. № 12. С. 576—579.
16. Морозов Н.В., Хуснетдинова Л.З. Органические субстраты растительного происхождения и их использование для биостимуляции процессов микробиальной очистки воды от нефтяных загрязнений // Вестник ТГГПУ, 2010. № 4 (22). С. 82—86.
17. Земнухова Л.А., Скиба Е.А., Будаева В.В. и др. Состав неорганических компонентов шелухи овса и продуктов ее химической и ферментативной трансформации // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 2. С. 217—221.
18. Свергузова С.В., Шайхиев И.Г., Гречина А.С. и др. Использование отходов от переработки биомассы овса в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред (обзор литературы) // Экономика строительства и природопользования. 2018. № 2 (67). С. 51—60.
19. Arvanitoyannis I.S., Tserkezou P. Wheat, barley and oat waste: a comparative and critical presentation of methods and potential uses of treated waste // International Journal of Food Science & Technology. 2008. V. 43. N 4. P. 694—725.
20. Куликов Д.А. Комплексное применение вторичных сырьевых ресурсов зерноперерабатывающей промышленности. Монография. Оренбург, 2014. 344 с.
21. Степанова С.В., Доможиров В.В., Шайхиев И.Г. Исследование сернокислотной обработки отходов переработки овса на нефте- и водопоглощение //

- Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 8. С. 228—231.
22. **Степанова С.В., Доможиров В.В., Шайхиев И.Г.** и др. Об изменениях сорбционных свойств плодовых оболочек овса при их плазменной обработке // Технологии техносферной безопасности. 2012. № 3 (43). С. 1—7.
23. **Шайхиев И.Г., Степанова С.В., Доможиров В.В.** и др. Исследование удаления нефтяных пленок с водной поверхности плазмообработанными отходами злаковых культур. 1. Лузгой овса // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 12. С. 110—117.
24. **Шайдуллина А.А., Степанова С.В., Шайхиев И.Г.** Использование термообработанных оболочек зерен овса для очистки вод от нефтяных загрязнений // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т. 19. № 21. С. 199—202.
25. **Шайдуллина А.А., Степанова С.В.** Очистка нефте-содержащих вод термообработанными отходами злаковых культур // Журнал экологии и промышленной безопасности. 2016. № 2. С. 10—12.
26. **Шайдуллина А.А., Степанова С.В.** Термодинамические параметры адсорбции нефти модифицированными отходами злаковых культур (овса) // Сборник докладов III Международной научно-технической конференции «Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружающей среды», Белгород. 2017. С. 150—152.
27. **Шайхиев И.Г., Свергузова С.В., Шайхиева К.И.** и др. Использование отходов от переработки ржи (*Secale cereale*) в качестве сорбционных материалов для удаления загрязняющих веществ из водных сред // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2023. № 2. С. 2—10.
28. **Altun T., Parlayici S., Pehlivan E.** Hexavalent chromium removal using agricultural waste «rye husk» // Desalination and Water Treatment. 2016. V. 57. P. 17748—17756.
29. **Левицька О.Г., Січевий О.В.** Сорбція світлих нафтопродуктів відходами очищення, лущення і шліфування пшениці, жита та вівса // Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності. 2017. № 15. С. 89—93 (на украинском).
30. **Клинцевич В.Н., Флюрик Е.А.** Способы использования лузги гречихи посевной // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2020. № 1 (229). С. 68—81.
31. **Shaikhiev I.G., Sverguзова S.V., Galimova R.Z.** et al. Using wastes of buckwheat processing as sorption materials for the removal of pollutants from aqueous media: a review // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. V. 945. N 1. Art. 012044. P. 1—11.
32. **Еремин И.С., Зайцева Е.А., Россолова А.С.** и др. Получение термохимически модифицированного адсорбента на основе лузги гречихи // Труды XVII Международной научно-практической конференции «Пища. Экология. Качество», Екатеринбург. 2020. С. 227—231.
33. **Зайцева Е.А., Еремин И.С.** Сорбционные свойства материалов, изготовленных из отходов агропромышленного комплекса // Сборник статей III Международной. научно-технической конференции «Минские научные чтения-2020» в 3 т., Минск: БГТУ, 2021. Т. 2. С. 62—65.
34. **Коваленко А.И., Джигола Л.А.** Исследование сорбционной очистки водных сред от нефтепродуктов растительным сорбентом // Каспийский научный журнал. 2023. № 1. С. 2—9.
35. **Уланова Т.Э., Джигола Л.А.** Сорбционное концентрирование растительными материалами нефтепродуктов // Материалы XVII Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии», Астрахань. 2024. С. 170—173.
36. **Сафаров А.Х., Проскурякова Е.А.** Подбор органических сорбентов для очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов // Энигма. 2020. № 22-2. С. 157—160.
37. **Гречина А.С., Степанова С.В., Шайхиев И.Г.** Исследование возможности применения шелухи гречихи посевной для очистки воды от пленки нефти // Сб. докладов Всероссийской научной конференции «Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования». Белгород. 2021. С. 87—91.
38. **Гречина А.С., Степанова С.В.** Ликвидация нефтяного пятна с поверхности воды отходами шелухи гречихи // Сб. трудов Международной научной конференции «Химия и инженерная экология-XXI», Казань. 2021. С. 33—36.
39. **Bulauka Y.A., Mayorava K.I., Ayoub Z.** Emergency sorbents for oil and petroleum product spills based on vegetable raw materials // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. V. 451. N 1. Art. 012218. P. 1—6.
40. **Ямансарова Э.Т., Громыко Н.В., Абдуллин М.И.** и др. Исследование сорбционных свойств материалов на основе растительного сырья по отношению нефтяным загрязнениям воды // Вестник Башкирского университета. 2015. Т. 20. № 4. С. 1209—1212.
41. **Громыко Н.В., Ямансарова Э.Т.** Исследование возможности применения отходов масличного производства и гречихи для очистки природной воды от загрязнения нефтепродуктами // Международ-

- ный студенческий научный вестник. 2015. № 3, 4. С. 525.
42. **Громыко Н.В., Усманова Л.М.** Перспективы использования отходов переработки сельскохозяйственных культур для очистки природных вод от нефтяных загрязнений // Вестник магистратуры. 2015. № 7 (46). С. 4—6.
 43. **Ямансарова Э.Т., Громыко Н.В.** Перспективные виды растительных сорбентов для удаления нефтепродуктов из природных вод // Образование и наука в современном мире. Инновации. 2015. № 1. С. 180—185.
 44. **Ямансарова Э.Т., Хасанова Д.Н., Абдуллин М.И.** и др. Экономические аспекты применения сорбентов на основе сельскохозяйственных отходов для очистки природных вод от нефти и продуктов на ее основе // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Экономика и экологический менеджмент». 2016. № 1. С. 118—122.
 45. **Пат. РФ 2771026.** Способ получения сорбента для сбора нефти и нефтепродуктов / ФГБОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина» // Опубл. 25.04.2022.
 46. **Пат. РФ 2345836.** Полиуретановый сорбент углеводородов и способ очистки водных сред и твердых поверхностей от углеводородных загрязнений / Л.А. Зенитова, Н.С. Чикина, А.В. Мухамедшин, А.В. Огородникова // Опубл. 10.02.2009.
 47. **Чикина Н.С., Мухамедшин А.В., Зенитова Л.А.** Применение сорбента на основе пенополиуретана и шелухи гречихи для снижения экологической нагрузки на водных акваториях // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2008. № 10. С. 31—36.
 48. **Чикина Н.С., Мухамедшин А.В., Зенитова Л.А.** Использование сорбента на основе пенополиуретана и шелухи гречихи при ликвидации разливов углеводородов // Безопасность жизнедеятельности. 2008. № 9. С. 49—53.
 49. **Чикина Н.С., Мухамедшин А.В., Зенитова Л.А.** Сорбент на основе пенополиуретана и шелухи гречихи для сбора нефтяных разливов // Успехи в химии и химической технологии. 2007. Т. 21. № 12 (80). С. 38—42.
 50. **Ivanova M.A., Yanov V.V., Mingaleev N.Z.** et al. Phytogenic waste as filler for the anti-oil-spill sorbent // Processes of Petrochemistry and Oil Refining. 2018. V. 19. No 3. P. 350—359.
 51. **Иванова М.А., Муртазина Р.Т., Чикина Н.С.** и др. Регенерация поглощенных продуктов сорбентом ППУ-ОЗК // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 28. № 20. С. 89—93.
 52. **Иванова М.А., Муртазина Р.Т., Зенитова Л.А.** Центрифугирование как способ регенерации поглощенной нефти сорбентом «ГРИНСОРБ» // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 21. С. 127—129.
 53. **Morozov N.V., Ganiev I.M.** Microbiological removal of engine oils from natural water using plantderived sorbent // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2016. V. 7. N 5. P. 1728—1735.
 54. **Колотова О.В., Соколова И.В., Владимцева И.В.** и др. Разработка биосорбента на основе отходов растениеводства для очистки сточных вод от нефтепродуктов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. 2018. № 4. С. 58—71.

Уважаемые авторы!

Со второго полугодия 2018 г. (с № 7/2018) статьям, опубликованным в научных журналах ООО «Наука и технологии», на основании договора с фирмой Crossref/NEICON присваивается индекс DOI.

Загрузку метаданных статьи в базу Crossref осуществляет сам автор по инструкции, приведенной на сайте <http://elpub.ru>. Необходимые для загрузки дополнительные данные и инструкции редакция передает автору по e-mail после выпуска очередного номера журнала.

Загруженный в Crossref индекс DOI следует указывать при цитировании статьи в списках литературы.

Материалы специального назначения

УДК 564.48.01

Новые полимерные антипирены для снижения горючести целлюлозных материалов

Ф.Б. Абдукадиров¹, А.А. Берлин², академик РАН, А.Б. Сивенков³, д-р техн. наук,
А.А. Абдурахимов¹, канд. техн. наук, Б.А. Мухамедгалиев¹, д-р хим. наук

¹Ташкентский архитектурно-строительный университет (г. Ташкент, 100011, Республика Узбекистан)

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН (ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семёнова) (Москва, 119991, Россия).

³ФГБУ «Всероссийский ордена «Знак Почета» научно-исследовательский институт противопожарной обороны МЧС России» (г. Балашиха, Московская область, 143903, Россия).
E-mail: bjdbm1962bm@mail.ru

DOI: 10.31044/1994-6260-2025-0-3-18-22

Статья поступила в редакцию 20.06.2024

После доработки 16.10.2024

Принята к публикации 28.11.2024

В статье рассмотрены некоторые вопросы создания новых полимерных антипиренов для целлюлозных материалов. Установлены огнезащитные характеристики новых полимеров

Ключевые слова: антипирен, полимер, огнезащита, целлюлоза, горение, коксовый остаток, конденсация, отход, рекуперация.

Несмотря на бурное развитие производства синтетических полимерных материалов, пластических масс и композиционных материалов, ощущается недостаток в функциональных материалах, обладающих комплексом ценных свойств, таких как огнестойкость, термостабильность и др. Наиболее перспективными высокомолекулярными соединениями такого типа являются полимеры, содержащие в своем составе функциональные фосфорсодержащие

группы. К тому же, в химии высокомолекулярных соединений определенный интерес вызвали работы, посвященные синтезу и исследованию полимеров, содержащих аммониевые группы в связи с возможностью их широкого применения во многих областях народного хозяйства [1].

Нами предпринята попытка разработать технологию получения фосфорсодержащих полимеров аналогичными методами, так как из литературы известно [2, 3], что

третичные фосфорсодержащие соединения легко вступают в реакцию нуклеофильного замещения с такими отрицательными центрами, как галогены, кислород, сера. Последнее и предопределило задачу исследовать поведение третичных фосфорсодержащих соединений, полученных из местных ресурсов, в реакциях нуклеофильного замещения с мономерами, содержащими в своей структуре как один отрицательный центр (аллилбромид, метакрилоилхлорид, пропаргилбромид), так и два отрицательных центра (эпихлоргидрин) с целью получения высокомолекулярных соединений на основе продуктов этих реакций [4].

Для получения фосфорсодержащих полимеров были выбраны трифенилфосфит (ТФФИТ) и натрийдигидрофосфат (НДФ), как наиболее доступные, менее токсичные и широко применяемые из соединений фосфора. Предварительными исследованиями нами было выявлено, что при взаимодействии вышеуказанных мономеров с НДФ и ТФФИТ вместо мономерных четвертичных солей выделяются высокомолекулярные вещества, которые не содержат свободных молекул мономеров, т.е. происходит спонтанная полимеризация.

При избытке галоидсодержащего мономера образование полимера прекращается одновременно с расходом нуклеофильного агента (фосфата или фосфита), в системе остается непрореагировавший мономер. Это свидетельствует о тесной связи между солеобразованием и полимеризацией и указывает на то, что в полимеризации участвуют только молекулы галоидсодержащих мономеров, вступившие в реакцию кватернизации.

Для выяснения характера взаимодействия НДФ и ТФФИТ с вышеуказанными мономерами были исследованы УФ-, ИК-спектры исходных и конечных продуктов,

а также ПМР-спектры исходных компонентов. Установлено, что в ИК-спектре полимера, полученного на основе взаимодействия ТФФИТ с эпихлоргидрином (ЭХГ), полоса, отвечающая валентным колебаниям $P-Cl$ -связи, смещена в низкочастотную область до 1350 см^{-1} , по сравнению с таковой в спектре ТФФ. Валентное колебание $C-Cl$ -связи ($850-800\text{ см}^{-1}$), относящейся к группе ЭХГ, исчезает за счет образования новой химической связи $P^{+\delta} \dots Cl^{-\delta}$ в области 1350 см^{-1} . При этом также образуются новые интенсивные полосы поглощения в области $1050-1100\text{ см}^{-1}$, относящиеся к асимметричным колебаниям простой эфирной связи ($-C-O-C-$) за счет раскрытия эпоксигруппы ($1250, 930\text{ см}^{-1}$) ЭХГ в процессе взаимодействия с ТФФ.

Синтезированные полимеры представляют собой порошки коричневого цвета, устойчивые при длительном хранении, которые растворяются во многих органических растворителях.

Далее представляло интерес исследование фосфорсодержащих полимеров, синтезированных на основе взаимодействия ТФФИТ и НДФ с ЭХГ и метакрилоилхлоридом (МАХ), в качестве замедлителей горения целлюлозы и нетканых материалов.

Образцы огнезащищенных целлюлозных и нетканых материалов получали известным способом [5]. В табл. 1 приведены основные термические параметры огнезащищенных образцов целлюлозных и нетканых материалов. Как видно из представленных данных, термостабильность огнезащищенных образцов с увеличением количества полимерного антипирена возрастает. При этом также повышаются выходы коксового остатка и значения кислородного индекса. При термическом распаде огнезащищенной целлюлозы наблюдается увеличение количества выделяемой воды, коксового

1. Некоторые термические параметры огнезащищенных образцов

Образцы	Содержание антипирена, %	Температура начала разложения, К	Температура начала интенсивного разложения, К	Количество коксового остатка, %	КИ, %
Целлюлоза	0	473	500	0	18,0
	НА-2,0	488	509	11	22,2
	ПА-0,5	493/495	510/512	13/15	20,6/21,0
	ПА-1,0	493/497	513/514	16/18	24,2/25,2
	ПА-2,0	493/497	523/525	19/21	30,4/32,6
	ПА-3,0	497/500	543/550	22/24	34,6/36,2
Нетканый материал	0	453	493	0	17,5
	НА-2,0	478	501	14	22,6
	ПА-0,5	473/475	513/515	18/19	21,4/22,0
	ПА-1,0	497/499	518/521	20/21	26,4/27,0
	ПА-2,0	523/530	543/550	24/26	30,6/32,6
	ПА-3,0	547/552	573/578	28/31	32,4/34,0

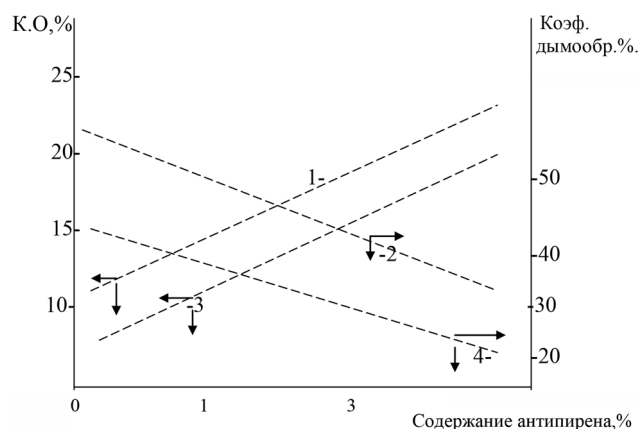
Примечание. НА — низкомолекулярный антипирен, ПА — полимерный антипирен. В знаменателе — данные для полимера на основе ТФФИТ—МАХ, в числителе — данные для полимера ТФФИТ—ЭХГ.

остатка и снижение выхода левоглюкозана. Следует отметить, что полученные огнезащищенные целлюлозы и нетканые материалы сохраняют почти все прикладные свойства исходного материала.

Представляло интерес исследовать влияние полимерного антипирена и низкомолекулярного аналога на физико-механические и другие прикладные свойства модифицированных целлюлозных, а также нетканых материалов. Исследования горючести модифицированных целлюлозных и нетканых материалов методом «огневой трубы» и определение скорости возгорания показали, что полимерный фосфорсодержащий антипирен обладает более высоким огнезащитным эффектом, способствующим переводу сгораемого материала в группу трудносгораемых. Наблюдаемое при этом обугливание, свойственное любому органическому веществу, ограничивается площадью действия пламени.

Известно, что горение модифицированных целлюлозных и нетканых материалов

сопровождается образованием соединений, катализирующих реакцию дегидратации при пиролизе и интенсифицирующих образование кокса. При этом выход кокса и коэффициент дымообразования претерпевают корреляционные изменения (рисунок). Процесс разложения модифицированных образцов тканей в основном протекает в конденсированной фазе, этим



Влияние полимерного антипирена на основе ТФФИТ: ЭХГ на выход коксового остатка (К. О.) и коэффициент дымообразования:

1, 3 — модифицированный целлюлозный материал; 2, 4 — нетканый материал

также объясняется низкое дымовыделение при их горении. Дальнейшее разложение антипирена сопровождается выделением инертных негорючих газов, препятствующих пламенному горению и тлению защищаемого материала.

Как известно, наличие атомов кислорода в структуре целлюлозных материалов обогащает кислородсодержащими веществами летучие продукты пиролиза. Источник дополнительного выделения кислорода в пламени замедляет процесс сажеобразования. Изучение ИК-спектров полученных коксовых остатков показало, что все они характеризуются наличием весьма интенсивной полосы поглощения в области $1235\text{--}1275\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о наличии в коксах связи $\text{P}=\text{O}$ (табл. 2). Также наблюдаются характерные полосы поглощения в областях $1020\text{--}1030\text{ см}^{-1}$, соответствующие группе $\text{P}=\text{O}-\text{C}$.

ИК-спектр кокса, образованного в результате горения модифицированных полимерным антипиреном образцов, показывает образование новой интенсивной полосы поглощения в области 1714 см^{-1} , характерной для карбонильной группы и отсутствующей в ИК-спектре образцов, модифицированных трикрезилфосфатом.

Следовательно, полимерный антипирен ускоряет процесс карбонизации, т.е. сажеобразования при горении нетканых материалов, возможность же карбонизации последних низкомолекулярным антипиреном исключается. Полученные результаты еще раз подтвердили эффективность полимерных антипиренов перед низкомолекулярными аналогами (табл. 2).

Следовательно, при пиролизе модифицированных фосфорсодержащим полимерным антипиреном целлюлозных образцов и нетканых материалов, склонных к захвату электронов и образованию отрицательных ионов, усиливается рекомбинация находящихся в пламени положительных ионов фосфония с зародышами сажевых частиц. В связи с этим горение модифицированных целлюлозных и нетканых материалов характеризуется большой склонностью к структурированию и образованию значительного количества кокса.

Процесс разложения модифицированных образцов тканей в основном протекает в конденсированной фазе, этим также объясняется низкое дымовыделение при их горении. Дальнейшее разложение антипирена сопровождается выделением инертных негорючих газов, препятствующих

2. Влияние содержания антипирена на параметры термодеструкции образцов

Образцы	Содержание антипирена, %	Температура начала разложения, К	Температура максимальной скорости, К	Энергия активации, КДж	Температура воспламенения, К	КИ, %
Целлюлоза	0	550	593	160,9	673	18
	НА-2,0	525	564	164,6	713	21,6
	ПА-1,0	540/544	578/585	163,5/164	900/930	24,2/25
	ПА-3,0	520/530	538/552	188,4/192	949/962	24,6/25,6
Нетканый материал	0	473	503	94,8	979	17,5
	НА-2,0	466	499	97,4	995	22,4
	ПА-1,0	453/460	493/495	96,4/98,4	1003/1009	26,2/27
	ПА-3,0	450/465	487/499	108/111,6	1042/1056	28,4/29

Примечание. НА — низкомолекулярный антипирен, ПА — полимерный антипирен. В знаменателе — данные для полимера на основе ТФФИТ—МАХ, в числителе — данные для полимера ТФФИТ—ЭХГ.

пламенному горению и тлению защищаемого материала.

ИК-спектры поглощения коксовых остатков подтвердили данное предположение.

Данная работа выполнена в рамках научно-исследовательских работ Ташкентского архитектурно-строительного университета «Стратегия развития фундаментальных и прикладных исследований по актуальным проблемам обеспечения пожарной безопасности и безопасности техносферы в 2019–2024 годах», проекта Министерства образования, науки и инновации Республики Узбекистан «Разработка теоретических основ создания новых олигомерных и полимерных антипиренов для модификации целлюлозосодержащих материалов», грант № 14.Ф9-ФК-0-10484.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

При написании статьи были использованы технологии искусственного интеллекта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Abdukadirov F.B.** Fire protection of wooden building structures. Монография. Lambert Academic Publishing, 2022. P. 184.
2. **Абдукадиров Ф.Б., Касимов И.У., Камалов Ж.К., Мухамедгалиев Б.А.** Снижение горючести деревянных строительных конструкций. Монография. Lambert academic publishing (Germaniya), 2021. С. 180.
3. **Blanshe R., Almiro M.** Polymer for Advanced Technologies. Oxford.: 2017. P. 240.
4. **Gerters J., Shin R.C.** Fire retardant of Polymer // The Royal Societe of Chemistry. Cambridge. 2018. N 2. P. 255–257.
5. **Гарашенко А.Н., Рудзинский В.П., Каледин В.О.** Обеспечение требуемых показателей пожаробезопасности конструкций из полимерных композиционных материалов с помощью огнезащиты // Известия Южного федерального университета. Технические науки. 2013. С. 143–149.

Требования к статьям для журналов, включенных в Перечень ВАК

Обязательное указание в каждой статье:

- УДК
- Название статьи
- Аннотация
- Ключевые слова
- Информация об авторах: ученая степень, наименование организации
- E-mail
- Наличие пристатейных библиографических списков у всех статей в формате, установленном журналом из числа предусмотренных действующим ГОСТом

Аннотации статей, ключевые слова, полная информация об авторах должны быть указаны на русском и английском языках.

Повышение качества материалов

УДК 621.79.01

Потенциал применения силиконовых форм при изготовлении деталей наземных транспортно-технологических машин и комплексов технологией оболочкового литья

А.О. Дворянкин, Н.И. Баурова, д-р техн. наук

ФГБОУ ВО «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)» (Москва, 125319, Россия)

E-mail: nbaurova@mail.ru

DOI: 10.31044/1994-6260-2025-0-3-23-27

Статья поступила в редакцию 03.09.2024

После доработки 24.10.2024

Принята к публикации 27.11.2024

Проанализированы основные направления и преимущества применения технологии оболочкового литья при изготовлении деталей наземных транспортно-технологических машин и комплексов. Подробно отражены специфика и перспективы применения силиконовых форм, изготовленных на основе 3D-мастер-моделей из различных видов термопластических полимерных композиционных материалов. Определены основные параметры, влияющие на качество и точность изготавливаемых силиконовых форм. Разработана математическая модель выбора оптимальной стратегии снижения трудоемкости с учетом контролируемых и неконтролируемых воздействий, возникающих в рамках технологического процесса на этапе изготовления силиконовой формы.

Ключевые слова: оболочковое литье, 3D-печать, мастер-модель, силиконовые формы, трудоемкость, математическая модель, оптимизация.

Внедрение новых инновационных технологий изготовления деталей наземных транспортно-технологических машин и комплексов требует от производственных предприятий комплексного подхода при решении задач соблюдения установленных технологических параметров.

К инновационным следует отнести аддитивные технологии (различные технологии 3D-печати), на сегодняшний день широко инкорпорируемые в различные отрасли производства, такие как машиностроение, медицина, автомобилестроение, авиастроение, производство бытовых товаров и др. [1, 2].

Одним из направлений производства, где применение аддитивных технологий наиболее актуально, является оболочковое литье, так как данный вид производства позволяет изготавливать детали с высокой точностью, при этом практически полностью исключая механическую обработку [3]. Но, применяя данную технологию, необходимо индивидуально создавать литейную оснастку под каждую деталь. Это связано с тем, что на этапе проектирования, когда итоговый результат не известен, конструкция изделия еще не отработана и не утверждена, для изготовления образцов нецелесообразно создавать технологическую оснастку под серийное производство [4]. Поэтому для расширения возможностей технологии оболочкового литья целесообразно использовать технологии 3D-печати, так как созданные на 3D-принтерах и предварительно выверенные в CAD-программах мастер-модели позволяют существенно минимизировать трудоемкость работ [5].

При этом применение 3D-мастер-моделей позволяет достичь наилучшей эффективности в том случае, если используются силиконовые формы. Высокая эластичность и прочность современных силиконовых компаундов позволяет на основе одной мастер-модели изготовить n -ое (достаточно большое) количество силиконовых форм, с максимальной точностью передающих геометрические размеры мастер-модели [5–8]. Это, по мнению ряда специалистов [1, 5–8], позволит существенно снизить трудоемкость создания деталей наземных транспортно-технологических машин и комплексов, изготавливаемых по технологии оболочкового литья.

Целью данного исследования является выбор оптимальной стратегии снижения трудоемкости этапа создания силиконовой формы при изготовлении деталей наземных транспортно-технологических машин и комплексов.

Одной из основных задач на этапе создания силиконовых форм является получение наилучших прочностных характеристик из-

готавливаемой формы за счет целенаправленного контролируемого воздействия путем изменения основных параметров, к которым относятся: объем мастер-модели, объем резервуара для мастер-модели, индивидуальные характеристики силиконового компаунда, а также параметры машины для дозирования силикона [7, 8].

Спектр силиконовых формовочных материалов на сегодняшний день обширен. В зависимости от марки, силиконовые компаунды имеют различные показатели твердости, вязкости и линейной усадки, что подразумевает индивидуальный подход при работе. Следовательно, при подготовке к созданию силиконовой формы необходимо учитывать марку применяемого силиконового компаунда, а также материал, из которого изготовлена мастер-модель, так как при контакте с некоторыми материалами силикон может подвергнуться ингибированию и недоотвердиться (остаться в жидком или полужидком состоянии).

Кроме того, при изготовлении силиконовой формы особое внимание следует уделять точности скопированных неровностей и чистоте поверхности силиконовой формы, а также качеству поверхности мастер-модели на предмет налипания частиц силикона. Изменение размеров впоследствии может привести к нарушению геометрических размеров последующих силиконовых форм, а следовательно, и качества изготавливаемых деталей (особенно это актуально при увеличении объемов производства) [7, 9, 10]. При этом помимо контролируемого воздействия за счет изменения параметров на этапе извлечения мастер-модели из застывшего силикона на силиконовую форму оказывает влияние упругая деформация, вследствие чего форма может деформироваться.

Трудоемкость выполнения процесса изготовления во многом зависит от требуемых параметров прочности силиконовой формы. Для определения параметров, при которых трудоемкость изготовления силиконовой

формы будет снижаться, разработана математическая модель выбора оптимальной стратегии снижения трудоемкости этапа создания силиконовой формы.

Каждую операцию технологического процесса условно можно разделить на этапы. При создании силиконовой формы основными этапами являются: установка мастер-модели в резервуар для заливки; смешивание компонентов А и Б силиконового компаунда; установка параметров заливки на машине дозирования силикона.

Для обеспечения снижения трудоемкости создания силиконовой формы осуществляется выбор оптимальных управлений $X_1, X_2, \dots, X_n$ из областей $Y_{X1}, Y_{X2}, \dots, Y_{Xn}$ допустимых значений, которые обращали бы в минимум критерий оптимальности K , при заданных значениях контролируемых детерминированных факторов $P_{\phi 1}, \dots, P_{\phi J}$ (прочность силиконовой формы на разрыв), с учетом определенных параметров при изготовлении: объем мастер-модели ($V_{\text{мод}1}, \dots, V_{\text{мод}M}$); объем резервуара для мастер-модели ($V_{\text{рез}1}, \dots, V_{\text{рез}U}$); индивидуальные характеристики силиконового компаунда ($C_{\text{комп}1}, \dots, C_{\text{комп}P}$); индивидуальные характеристики машины дозирования силикона ($M_{\text{доз}1}, \dots, M_{\text{доз}S}$) [11, 12].

Заданные величины $X, P_{\phi}, V_{\text{мод}}, V_{\text{рез}}, C_{\text{комп}}, M_{\text{доз}}$ необходимо представить в виде массивов, в частности в виде матриц:

$$F = F(X_1, X_2, \dots, X_n, P_{\phi 1}, P_{\phi 2}, \dots, P_{\phi J}, V_{\text{мод}1}, V_{\text{мод}2}, \dots, V_{\text{мод}M}, V_{\text{рез}1}, V_{\text{рез}2}, \dots, V_{\text{рез}U}, C_{\text{комп}1}, C_{\text{комп}2}, \dots, C_{\text{комп}P}, M_{\text{доз}1}, M_{\text{доз}2}, \dots, M_{\text{доз}S}, t).$$

Принятие решения по выбору, с какими прочностными характеристиками изготавливать силиконовую форму, чтобы при сохранении высоких прочностных характеристик сократить трудоемкость выполнения данного этапа, относится к детерминированной задаче. Так как вероятностный характер формирования свойств изготовления формы зависит только от детерминированных, контролируемых и неконтролируемых факторов, что позволит в определенный момент времени достигнуть искомого результата.

Каждая стратегия по снижению трудоемкости может привести к одному из множества возможных исходов, вероятность выполнения которых заранее будет известна с необходимой точностью. При этом исход каждой из реализаций случаен и всегда есть риск получить результат, отличающийся от того, которого необходимо было достичь при выборе стратегии оптимизации трудоемкости за счет регулирования прочности силиконовых форм.

При выборе оптимальной стратегии по снижению трудоемкости этапа создания силиконовой формы необходимо определить показатель эффективности. В качестве критерия эффективности при оптимизации принимается показатель трудоемкости — вероятность снижения затрачиваемого времени и материала на изготовление, в данном случае этим показателем является снижение трудоемкости изготовления силиконовой формы $P(H_T)$ (низкая трудоемкость).

Следующим шагом необходимо представить стратегию изготовления силиконовой формы с требуемой прочностью для снижения трудоемкости. Матрица принятия оптимальной стратегии снижения трудоемкости представлена в таблице.

В верхней строке представлен набор возможных исходов $S_1, \dots, S_l, \dots, S_r$, в крайнем левом столбце набор возможных стратегий $X_1, \dots, X_n, \dots, X_r$. Каждая конкретная стратегия управления $X_1, X_2, \dots, X_n$ может привести ко множеству возможных исходов, заключающихся в формировании способов изготовления силиконовой формы, в частности к снижению трудоемкости при снижении прочности τ [11].

Стратегия $X_n, n \in \overline{1, m}$ может представлять собой одно из возможных значений вектора управления $X = (x_1, \dots, x_n)$, принадлежащего области Y_X его допустимых значений, $P(H_T)_{ni}$ — значение вероятности достижения снижения трудоемкости этапа изготовления силиконовой формы при появлении i -го исхода в случае реализации n -й стратегии. P_{ni} —

Матрица принятия оптимальной стратегии снижения трудоемкости

Исход Стратегия	S_1	S_2	...	S_l	...	S_r	Математическое ожидание показателя эффективности
X_1	$P(H_T)_{11}$ P_{11}	$P(H_T)_{12}$ P_{12}	...	$P(H_T)_{1l}$ P_{1l}	...	$P(H_T)_{1r}$ P_{1r}	$F_1 = M[P(H_T)_{1l}] = \sum_{l=1}^r P(H_T)_{1l} P_{1l},$
X_2	$P(H_T)_{21}$ P_{21}	$P(H_T)_{22}$ P_{22}	...	$P(H_T)_{2l}$ P_{2l}	...	$P(H_T)_{2r}$ P_{2r}	$F_2 = M[P(H_T)_{2l}] = \sum_{l=1}^r P(H_T)_{2l} P_{2l},$
...	...	...	...	...	...	...	...
X_k	$P(H_T)_{k1}$ P_{k1}	$P(H_T)_{k2}$ P_{k1}	...	...	...	$P(H_T)_{kr}$ P_{kr}	$F_3 = M[P(H_T)_{kl}] = \sum_{l=1}^r P(H_T)_{kl} P_{kl},$
...	...	...	...	...	...	...	...
X_m	$P(H_T)_{m1}$ P_{m1}	$P(H_T)_{m2}$ P_{m2}	...	...	...	$P(H_T)_{mr}$ P_{mr}	$F_m = M[P(H_T)_{ml}] = \sum_{l=1}^r P(H_T)_{ml} P_{ml},$

вероятность появления i -го исхода при реализации n -ой стратегии. Показатель снижения трудоемкости $P(H_T)$ детерминированной операции является неслучайной величиной, зависящей от факторов, влияющих на исход операции:

$$P(H_T) = P(H_T)(X, \Pi_D, \Pi_{\Phi 1}, \Pi_{\Phi 2}, \dots, \Pi_{\Phi j};$$

$$V_{\text{мод}1}, V_{\text{мод}2}, \dots, V_{\text{мод}M}; V_{\text{рез}1}, V_{\text{рез}2}, \dots, V_{\text{рез}U};$$

$$C_{\text{комп}1}, C_{\text{комп}2}, \dots, C_{\text{комп}P}, m_{\text{доз}1}, m_{\text{доз}2}, \dots, m_{\text{доз}S}, \tau),$$

где X — вектор управления; Π_D — массив детерминированных значений фактора прочности; $\Pi_{\Phi 1}, \Pi_{\Phi 2}, \dots, \Pi_{\Phi j}; V_{\text{мод}1}, V_{\text{мод}2}, \dots, V_{\text{мод}M}; C_{\text{комп}1}, C_{\text{комп}2}, \dots, C_{\text{комп}P}, m_{\text{доз}1}, m_{\text{доз}2}, \dots, m_{\text{доз}S}$ — конкретные реализации неслучайных фиксированных факторов $\Pi_{\Phi}, V_{\text{мод}}, V_{\text{рез}}, C_{\text{комп}}, M_{\text{доз}}$.

При оптимизации решения в условиях риска прибегают к приему сведения стохастических задач к детерминированным, путем так называемого «искусственного сведения к детерминированной схеме» [11]. В рассматриваемом примере такое делать нет необходимости, поэтому будем считать исключительно по детерминированным значениям.

В данном случае все данные являются детерминированными, вследствие чего оптимизацию в среднем проводить необязательно, необходимо лишь обеспечить переход от исходного показателя трудоемкости $P(H_T)$ к математическому ожиданию.

Для каждой n -й стратегии X_n может быть определено математическое ожидание показателя трудоемкости:

$$F_k = M[P(H_T)_{ki}] = F(X_n) =$$

$$= \sum_{l=1}^r P(H_T)_{ki} P_{ki}, n \in \overline{1, m}.$$

В качестве наилучшей стратегии $\bar{X}$ необходимо выбрать такую стратегию из m возможных стратегий $X_1, X_2, \dots, X_n$, для которой значение в столбце F_k — математического ожидания показателя эффективности — максимально удовлетворяет условию:

$$\bar{F} = F[\bar{X}] = \max_{1 \leq n \leq m} [F(X_n)] =$$

$$= \min_{1 \leq n \leq m} \sum_{l=1}^r P(H_T)_{ki} P_{ki}.$$

Заключение

Разработанная математическая модель позволяет найти стратегию, при которой трудоемкость этапа создания силиконовой формы будет снижаться за счет изменения таких параметров изготовления, как объем мастер-модели, объем резервуара для мастер-модели, индивидуальные характеристики силиконового компаунда. Вследствие чего появляется возможность контролировать предел проч-

ности получаемой силиконовой формы, снижая или увеличивая его. При этом предел прочности будет находиться в контролируемых параметрах и не опустится ниже изначально заданных значений, что позволит существенно расширить область применения силиконовых форм совместно с 3D-печатью при изготовлении деталей технологией оболочкового литья.

Материал подготовлен в рамках научных исследований по проекту № FSFM-2024—0001.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Авторы данной работы заявляют, что при подготовке данной работы технологии искусственного интеллекта не использовались.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аддитивные технологии / А.И. Рудской [и др.]. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2016. 297 с.
2. Беломестнов А.В., Зуев А.И., Кузякин А.А. Аддитивные технологии в машиностроении // Поколение будущего: Взгляд молодых ученых-2023: Сб. научных статей 12-й Международной молодежной научной конференции. В 4-х томах, Курск, 09—10 ноября 2023 г. С. 41—43.
3. Григорьев Е.И., Бобровник В.И. Перспективы внедрения аддитивных технологий на отечественные высокотехнологические предприятия // Развитие науки и практики в глобально меняющемся мире в условиях рисков: Сб. материалов XIX Международной научно-практической конференции, Москва, 30 мая 2023 г. С. 137—143.
4. Гутько Ю.И., Войтенко В.В. Стержневые технологии в литейном производстве: состояние проблемы и перспективы // Ресурсосберегающие технологии производства и обработки давлением материалов в машиностроении. 2022. № 2 (39). С. 17—33.
5. Корбанов В.Д. Применение аддитивных технологий при литье по выплавляемым моделям // Литейное производство. 2021. № 8. С. 21—22.
6. Nefelov I.S., Baurova N.I. Evaluation of structural defects of Articles obtained in various modes of 3D printing // Polymer Science — Series D. 2019. 12 (1). P. 77—79.
7. Nefelov I.S., Baurova N.I. Formation of threaded surfaces in the components produced by 3D printing // Russian Metallurgy (Metally). 2017. N 13. P. 72—74.
8. Костина Е.С. Разработка технологии точного литья заготовок деталей с применением FDM-технологии // Международный академический вестник. 2019. № 10. С. 99—102.
9. Елисейкин Е.И., Гуляев А.С., Рафиков Р.Х. Изготовление элементов модельной оснастки комбинированным способом с применением FDM/FFF 3D-печати и двухкомпонентных компаундов // Гагаринские чтения-2022: Сборник тезисов работ международной молодежной научной конференции XLVIII, Москва, 12—15 апреля 2022 г. С. 479—480.
10. Dvoryankin A.O., Nefelov I.S., Baurova N.I. As study of the effect of 3D-printing process parameters on the antiadhesive properties of the surfaces of master models // Polymer Science. Series D. 2022. V. 15. N 2. P. 245—248.
11. Леонова Н.Л. Задачи линейного программирования и методы их решения: учебно-методическое пособие. ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2017. 75 с.
12. Дворянкин А.О., Нефелов И.С., Баурова Н.И. Оценка влагостойкости изделий, изготовленных на различных режимах 3D-печати // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2022. № 3. С. 44—48.

Исследование структуры и свойств полимерного термозащитного покрытия

О.И. Сидоров¹, д-р техн. наук, В.А. Пильченко¹, Т.В. Бочкова¹,
Д.В. Жестерев¹, канд. техн. наук, Д.В. Плешаков², канд. хим. наук,
М.И. Бузин³, канд. хим. наук, В.П. Шантарович⁴, д-р физ.-мат. наук,
И.Б. Кевлина⁴, канд. физ.-мат. наук

¹ФГУП «ФЦДТ «Союз» (Московская обл., г. Дзержинский, 140090, Россия)

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (Москва, 125047, Россия)

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (Москва, 119334, Россия)

⁴Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН (Москва, 119334, Россия)

E-mail: soyuz@fcdt.ru

DOI: 10.31044/1994-6260-2025-0-3-28-40

Статья поступила в редакцию 25.06.2024

После доработки 04.09.2024

Принята к публикации 27.11.2024

Создано полимерное термозащитное покрытие на основе полиэфируретанового каучука с концевыми эпоксиуретановыми группами, эпоксидных хлорсодержащих олигомеров, отверждаемых смесью ароматических аминов, резорцина и наполнителя полифосфата меламина. Исследованы структура и свойства покрытия.

Ключевые слова: полиэфируретановый каучук, эпоксидные олигомеры, полифосфат меламина, реокинетика отверждения, покрытие, стеклование, деформация, разложение, элементарный свободный объем.

Полимерные термозащитные покрытия, наносимые на металлические и неметаллические поверхности, находят широкое применение в различных отраслях промышленности и техники. При создании перспективных технически сложных комплексов необходимо решение проблемы защиты высоконаполненных полимерных композиций (ВПК), эксплуатирую-

щихся в широком температурном диапазоне, от воздействия высокотемпературных газовых потоков [1, 2]. Решение данной проблемы возможно при использовании термозащитных покрытий на основе различных полимеров: полиуретанов, полиметилметакрилата, эпоксидных полимеров, которые содержат различные высокодисперсные наполнители.

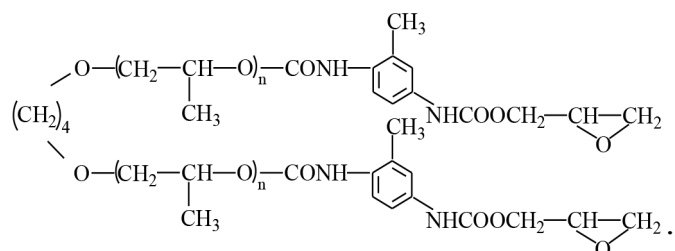
При создании новых типов полимерных термозащитных покрытий большое значение имеет выбор компонентов покрытия и наполнителя. Наполнители улучшают термозащитные свойства покрытия.

В качестве наполнителя могут использоваться различные вещества и их смеси: минеральный наполнитель, основой которого является каолинит $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$; смесь полифосфата аммония с двуокисью кремния: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, SiO_2 . Перспективно использование в термозащитных покрытиях полифосфата меламина $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4)_n$ [1, 3, 4].

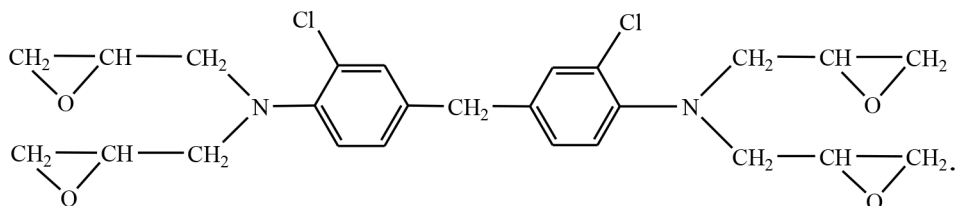
При воздействии на термозащитное покрытие высокотемпературного газового потока происходит пиролиз полимера и разложение наполнителя с поглощением тепла, в результате чего образуется слой пенококса на поверхности ВПК. Это обеспечивает защиту ВПК от воздействия высокотемпературного газового потока в течение определенного промежутка времени. Применение в качестве полимерной основы покрытия каучука может повысить деформационные характеристики покрытия в широком температурном диапазоне [5].

Цель исследования — создание термозащитного покрытия с улучшенными эксплуатационными свойствами на основе полиэфируретанового каучука с концевыми эпоксиуретановыми группами и смеси хлорсодержащих эпоксидных олигомеров с применением в качестве наполнителя полифосфата меламина, исследование его структуры, свойств и закономерностей отверждения.

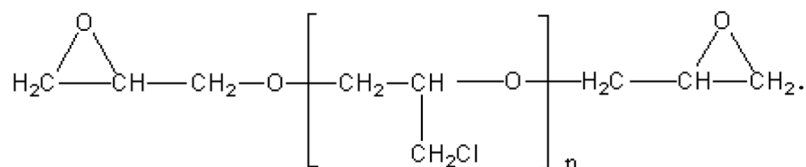
В качестве основы термозащитного покрытия использован полиэфируретановый каучук с концевыми эпоксиуретановыми группами ППГ-3А с массовой долей эпоксидных групп 3,8—5,0%:



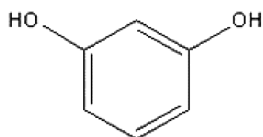
Упрочняющим компонентом является хлорсодержащий эпоксидный олигомер ЭХД, с массовой долей эпоксидных групп 26,0—30,0%:



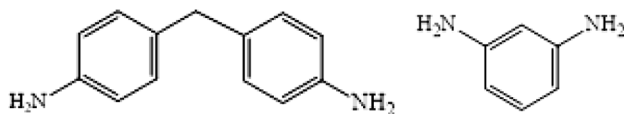
В качестве активного разбавителя применен эпоксидный хлорсодержащий олигомер УП655 с массовой долей эпоксидных групп 20,0—25,0%:



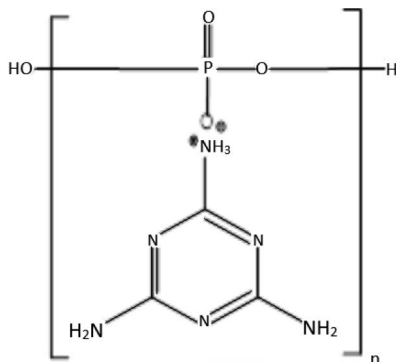
Ускорителем отверждения является резорцин с температурой кристаллизации не менее 109,1 °С:



В качестве отвердителя применен ЭТАЛ 0638/2, представляющий собой эвтектическую смесь ароматических аминов метафенилендиамина и диаминодифенилметана в эпоксисоволачной смоле УП-643 с массовой долей титруемого азота 15,5—18,5%:



Наполнителем является полифосфат меламина (ПФМ) с массовой долей фосфора 10,0—14,0%: $(C_3H_6N_6 \cdot H_3PO_4)_n$:



ИК-спектры полиэфируретанового каучука с концевыми эпоксиуретановыми группами, а также хлорсодержащих эпексидных олигомеров приведены на рис. 1.

Исследования температурной зависимости вязкости каучука, хлорсодержащего эпексидного олигомера, активного разбавителя и их смесей, композиции (смесь компонентов покрытия без наполнителя) и компаунда (композиция с наполнителем), а также кинетики изменения вязкости во времени при различных температурах композиции и компаунда осуществляли с помощью рео-вискометра Хепплера.

Кинетику отверждения компаунда исследовали с помощью регистратора отверждения полимеров (РОП), разработанного в ИХФ РАН, по изменению модуля упругости при сжатии во времени. Момент завершения отверждения соответствовал прекращению роста модуля упругости.

Определение температуры стеклования компонентов покрытия, отвержденной композиции и покрытия (отвержденный компаунд) проводилось с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием калориметра DSC822e при скорости нагрева образцов 10 °С/мин. Механические характеристики покрытия при различных температурах определяли на испытательной установке ИУ-100 при скорости деформирования 2,5 мм/мин. ИК-спектр каучука снимали с использованием спектрофотометра TENSOR-27.

Исследование термического разложения отвержденных компонентов покрытия, наполнителя и покрытия проводилось на приборе METTLER с регистрацией изменения текущей массы образца (TG) в процентах от исходного и производной массы по температуре (DTG). Температурный диапазон исследований — от ~20 до 500 °С, скорость нагрева — 10 °С/мин в среде азота.

Кинетику водопоглощения отвержденного покрытия исследовали по изменению

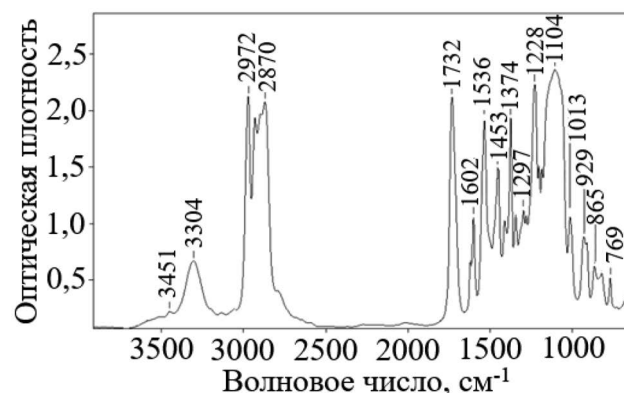


Рис. 1. ИК-спектр каучука ППГ-3А

массы образцов во времени после пребывания в воде при температуре 20 °С в соответствии с ГОСТ 4650—80.

Определение величины элементарного свободного объема (ЭСО) полимерных материалов проводилось методом аннигиляции позитронов по измерению распределения во времени аннигиляционного излучения позитронов (PALS) [6—9]. Под элементарным свободным объемом понимается зона в материале с пониженной электронной плотностью, в которой возможно существование водородоподобного атома — позитрония (электрон-позитронной пары). Использовался аннигиляционный спектрометр EG&G ORTEC с радиоактивным источником позитронов ^{44}Ti активностью 0,7 МБк. Результат измерений (времена жизни в распределении событий аннигиляции и их интенсивности) вычисляли как среднее по результатам нескольких экспериментов. Для математической обработки использовали программу RATFIT. Времена жизни орто-позитрония τ_3 и τ_4 в ЭСО и их интенсивности I_3 и I_4 использовались для определения эффективного размера ЭСО (R_3 , R_4) по известной формуле Тао—Элдруса:

$$\tau(\text{нс}) = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right]^{-1} \quad (1)$$

в модели ЭСО в виде сферически симметричной потенциальной ямы с бесконечно высокими стенками. Здесь τ — время жизни орто-позитрония, локализованного в ЭСО радиуса R . В формуле (1) ΔR подгонный параметр, равный 0,166 нм и полученный из анализа данных сред с известным размером ЭСО, в том числе цеолитов.

Необходимо отметить, что удовлетворительное описание спектра временно-го распределения аннигиляционного излучения достигалось или в предположении унимодального распределения (одна

орто-позитрониевая компонента I_3 , τ_3) или в предположении только бимодального распределения (τ_3 , τ_4 и I_3 , I_4). Это устанавливалось по качеству фитирования (критерий «variance of the fit»).

ИК-спектр каучука ППГ-3А (см. рис. 1) показал наличие полос поглощения 929 и 1732 см^{-1} , характерных для эпоксидных и уретановых групп, что позволяет создавать полимерные материалы с высокими адгезионными характеристиками на его основе.

Методом ДСК определены температуры стеклования компонентов покрытия и их смесей, которые составляют, °С:

Каучука ППГ-3А	—42
Эпоксидного олигомера ЭХД	—19
Эпоксидного олигомера УП-655	—70
Эпоксидного олигомера УП-655, содержащего резорцин в соотношении 100:8	—62
Смеси эпоксидного олигомера УП-655 и эпоксидного олигомера ЭХД в соотношении 1:1	—63
Смеси эпоксидного олигомера УП-655 и эпоксидного олигомера ЭХД и полиэфируретанового каучука ППГ-3А в соотношении 45:45:100	—43

Приведенные результаты показывают возможность создания полимерного материала на основе данных компонентов с температурой стеклования, лежащей в области отрицательных температур за счет выбора оптимального соотношения компонентов.

Поскольку технологические свойства компаунда на основе полиэфируретанового каучука с концевыми эпоксиуретановыми группами и хлорсодержащих эпоксидных олигомеров определяются реологическими свойствами компонентов и их смесей, то исследована температурная зависимость вязкости исходных компонентов компаунда и их смесей (табл. 1).

Каучук ППГ-3А имеет меньшую вязкость, чем эпоксидный олигомер ЭХД, но большую, чем активный разбавитель

1. Зависимость вязкости (η , Па·с) компонентов покрытия и их смесей от температуры

Наименование компонента	Температура, T , °C					
	25	30	35	45	55	60
Каучук ППГ-3А	43,17	25,23	15,56	6,61	3,06	2,22
Олигомер ЭХД	192,77	93,52	40,36	10,44	3,47	2,24
Олигомер УП-655	0,13	0,09	0,07	0,05	0,03	0,02
Олигомер УП-655 + резорцин в соотношении 10:0,8 мас. ч. соответственно	0,22	0,16	0,11	0,06	0,04	0,03
Смесь олигомера ЭХД, олигомера УП-655 в соотношении 1:1 мас. ч. соответственно	1,26	0,94	0,62	0,29	0,15	—
Смесь олигомера ЭХД, олигомера УП-655, резорцина, каучука ППГ-3А в соотношении 45:45:3,6:100 мас. ч. соответственно	14,41	8,77	5,42	2,27	1,10	0,79

УП-655 (см. табл. 1). Введение в активный разбавитель УП-655 ускорителя отверждения резорцина приводит к повышению вязкости смеси по сравнению с исходной вязкостью УП-655. Вязкость смеси олигомера ЭХД с разбавителем УП-655 значительно меньше вязкости олигомера ЭХД. Смесь эпоксидного олигомера ЭХД, активного разбавителя УП-655 с резорцином имеет меньшее значение вязкости, чем у каучука ППГ-3А. Результаты исследований позволяют выбрать соотношение компонентов в композиции и компаунде, обеспечивающее оптимальные технологические характеристики компаунда.

Изучена реокинетика отверждения композиции и компаунда при различных температурах (табл. 2, 3).

Необходимо отметить, что сравнение кинетики изменения вязкости во времени

композиции и компаунда при различных температурах (см. табл. 2, 3) показало, что компаунд характеризуется большей величиной вязкости, чем композиция.

Проведен расчет констант вязкого течения компонентов покрытия и их смесей, а также констант вязкого течения и отверждения композиции и компаунда [10]. Зависимость вязкости (η_0) олигомеров от температуры (T) описывается экспоненциальным выражением:

$$\eta_0 = \eta_{\infty} \cdot \exp(E_{\eta}/RT), \quad (2)$$

где η_{∞} — константа; E_{η} — эффективная энергия активации вязкого течения; R — универсальная газовая постоянная. Константы вязкого течения компонентов покрытия и их смесей приведены в табл. 4.

Значение эффективной энергии активации вязкого течения для эпоксидного

2. Зависимость вязкости композиции от времени при различных температурах

Температура 25 °C							
Время, τ , мин	15	30	45	60	75	90	105
Вязкость, η , Па·с	13,9	14,8	15,9	17,2			
Температура 30 °C							
Время, τ , мин	15	30	45	60	75	90	105
Вязкость, η , Па·с	7,9	8,7	9,6	10,5	11,8	13,2	14,6
Температура 35 °C							
Время, τ , мин	15	30	45	60	75	90	105
Вязкость, η , Па·с	4,8	5,6	6,4	7,5	8,5	10,1	12,0

3. Зависимость вязкости компаунда от времени при различных температурах

Температура 25 °C							
Время, τ , мин	15	30	45	60			
Вязкость, η , Па·с	13,9	14,8	15,9	17,2			
Температура 30 °C							
Время, τ , мин	15	30	45	60			
Вязкость, η , Па·с	12,8	13,6	14,8	16,3			
Температура 35 °C							
Время, τ , мин	15	30	45	60	75	90	105
Вязкость, η , Па·с	8,1	9,3	10,3	11,8	13,0	15,1	17,8

4. Константы вязкого течения каучука ППГ-3А, эпоксидных олигомеров ЭХД, УП-655 и их смесей с компонентами покрытия

Компоненты (смеси)	η_{∞} , Па·с	E_{η} , кДж/моль
Каучук ППГ-3А	$1,91 \cdot 10^{-11}$	69,8
Олигомер ЭХД	$1,85 \cdot 10^{-17}$	108,4
Олигомер УП-655	$4,02 \cdot 10^{-9}$	42,7
Олигомер УП-655 + резорцин в соотношении 10:0,8 мас. ч.	$1,15 \cdot 10^{-9}$	47,2
Смесь олигомера ЭХД, олигомера УП-655 в соотношении 1:1 мас. ч.	$3,82 \cdot 10^{-11}$	60,2
Смесь олигомера ЭХД, олигомера УП-655, резорцина, каучука ППГ-3А в соотношении 45:45:3,6:100 мас. ч.	$2,71 \cdot 10^{-11}$	66,8

олигомера ЭХД больше, чем для каучука ППГ-3А и активного разбавителя УП-655 (см. табл. 4). Введение резорцина в олигомер УП-655 повышает эффективную энергию вязкого течения смеси по сравнению с олигомером УП-655. Эффективная энергия активации вязкого течения смеси олигомеров ЭХД, УП-655 меньше, чем у смеси олигомеров ЭХД, УП-655, резорцина и каучука ППГ-3А.

Для описания изменения вязкости композиции и компаунда во времени при различных температурах применена математическая модель, основанная на активационной природе вязкого течения и отверждения реакционноспособных олигомерных композиций [10, 11].

В общем виде математическая модель отражает зависимость вязкости композиции (η) от температуры (T) и времени (τ)

$$\eta = f(T, \tau). \quad (3)$$

Изотермическая зависимость $\eta = f(\tau)$ при отверждении композиции описывается экспоненциальной зависимостью:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(k\tau), \quad (4)$$

где η_0 — константа, начальное значение вязкости композиции при температуре T ; k — временной параметр процесса, характеризующий темп нарастания вязкости.

Температура влияет по-разному на два параметра уравнения (4) — η_0 и k . Зависимости $\eta_0(T)$ и $k(T)$ можно представить обычными экспоненциальными выражениями, отражающими активационную природу как вязкого течения, так и химических процессов, приводящих к увеличению вязкости.

Тогда

$$k = k_{\infty} \cdot \exp(-E_k/RT), \quad (5)$$

где k_{∞} — константа; E_k — эффективная энергия активации отверждения композиции.

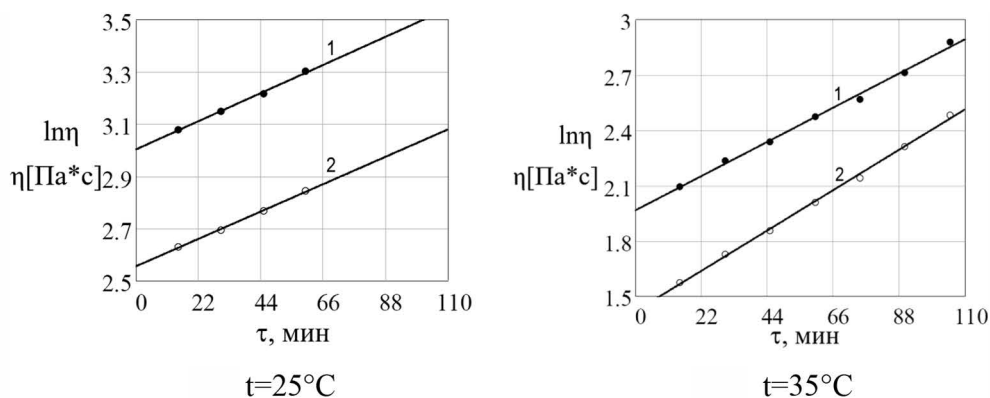


Рис. 2. Зависимость вязкости от времени компаунда (1) и композиции (2) при температурах 25 и 35 °С

Подстановка уравнений (2) и (5) в уравнение (4) дает в общем виде следующее выражение:

$$\eta = \eta_{\infty} \cdot \exp(E_{\eta}/RT) \times \exp[k_{\infty} \cdot \exp(-E_{\kappa}/RT) \cdot \tau]. \quad (6)$$

Уравнение (6) описывает зависимость вязкости композиции от температуры и времени.

Известно, что при отверждении реакционноспособных олигомерных композиций зависимость вязкости от времени в координатах $\ln \eta - \tau$ может быть разбита на три последовательных участка, каждый из которых аппроксимируется линейной зависимостью. Такой характер изменения вязкости является следствием особенности процесса формирования пространственного полимера: формирование преимущественно линейного полимера — первый участок; стадия образования трехмерных агрегатов (стадия микрогеля) — второй участок; стадия формирования трехмерной структуры — третий участок.

Исследование реокинетики отверждения композиции и компаунда проведено на начальной стадии их отверждения. На рис. 2 приведены зависимости вязкости от времени композиции и компаунда при различных температурах в координатах $\ln \eta - \tau$, где $\eta = [\text{Па} \cdot \text{с}]$, построенные на основании данных, представленных в табл. 3, 4.

Введение наполнителя ПФМ в композицию приводит к нарастанию вязкости компаунда и практически не влияет на скорость нарастания вязкости компаунда по сравнению с композицией при температуре 25 °С, однако при температуре 35 °С скорость нарастания вязкости композиции больше, чем для компаунда (см. рис. 2).

На основе экспериментальных данных, представленных в табл. 3 и 4, рассчитаны константы процессов вязкого течения и отверждения композиции и компаунда, приведенные в табл. 5.

Из приведенных данных (см. табл. 5) следует, что наполнитель ПФМ снижает значение эффективной энергии вязкого течения компаунда по сравнению с композицией.

Необходимо отметить, что эффективные энергии активации отверждения композиции и компаунда имеют близкие значения и совпадают с литературными данными по энергии активации отверждения эпоксидов аминами [11].

5. Константы вязкого течения и отверждения композиции и компаунда

Константа	Значение константы	
	композиция	компаунд
η_{∞} , Па·с	$7,85 \cdot 10^{-15}$	$2,63 \cdot 10^{-13}$
κ_{∞} , мин ⁻¹	$3,24 \cdot 10^7$	$7,78 \cdot 10^4$
E_{η} , кДж/моль	86,8	79,2
E_{κ} , кДж/моль	56,1	41,2

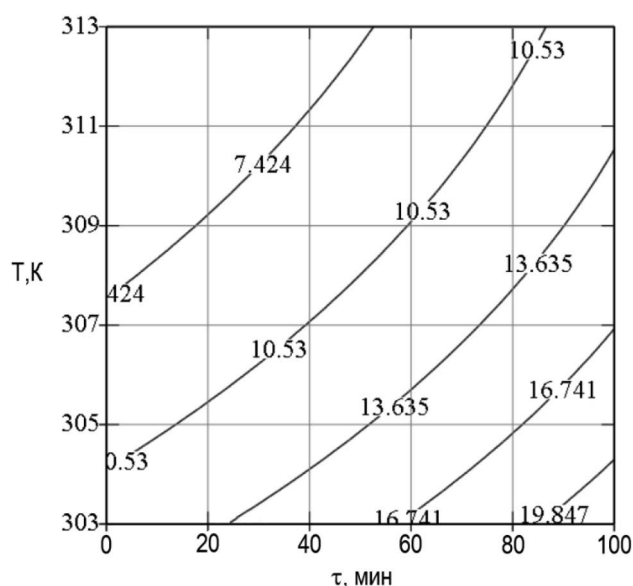


Рис. 3 Диаграмма вязкость—температура—время для компаунда. Числа у кривых — вязкость, Па·с

С использованием уравнения (5) и констант процессов вязкого течения и отверждения компаунда построена диаграмма «вязкость—температура—время» (рис. 3), которая дает возможность определить оптимальные температурно-временные режимы переработки компаунда — температура 30—35 °С, время до 60 мин.

Определены механические характеристики покрытия в интервале температур от –50 до +50 °С (табл. 6). Согласно полученным данным, покрытие может применяться в температурном диапазоне от –50 до +50 °С. Необходимо отметить, что деформация покрытия при –50 °С составляет 2,5%, что несколько превышает деформацию применяемого эпоксиаминного покрытия, составляющую 0,9—1,8%. Введение наполнителя в композицию приводит к увеличению значения модуля упругости покрытия в области положительных температур (20, 50 °С).

Проведено исследование кинетики отверждения компаунда по изменению модуля упругости при сжатии при температурах 20, 60, 70 °С (рис. 4, $E_{отн} = E_t/E_k$, где $E_{отн}$ — относительное изменение модуля упруго-

6. Механические характеристики отвержденной композиции и покрытия при различных температурах

Температура, °С	Прочность при разрыве, σ , МПа	Деформация при разрыве, ϵ , %	Модуль упругости, $E_{2\%}$, МПа
<i>Отвержденная композиция</i>			
–50	56,0	2,6	3500
+20	17,2	29	202
+50	8,6	28	67
<i>Покрытие</i>			
–50	63,2	2,5	3180
–40	63,1	3,1	2400
–30	58,5	4,8	1840
–20	30,7	5,9	940
0	24,8	11,3	560
+20	17,7	16,5	435
+50	10,7	27,0	105

сти; E_t — текущее значение модуля упругости; E_k — конечное значение модуля упругости).

Зависимость $E_{отн}$ от времени имеет S-образный вид (см. рис. 4), что характерно для реакции с автоускорением и автозамедлением. Продифференцировав эти кривые по времени, определены те времена, при которых для каждой температуры скорость отверждения компаунда является максимальной (τ_{max}) и составляет 43 ч при 20 °С, 6,5 ч при 60 °С и 2,5 ч при 70 °С. Так как процесс отверждения компаунда имеет активационную природу [11], то зависимость времени, при котором наблюдается максимальная скорость отверждения от температуры (T), можно описать уравнением Аррениуса:

$$\tau_{max} = \tau_{\infty} \exp\left(\frac{-E_t}{RT}\right), \quad (7)$$

где τ_{∞} — константа; E_t — эффективная энергия активации процесса отверждения.

Рассчитана эффективная энергия активации процесса отверждения компаун-

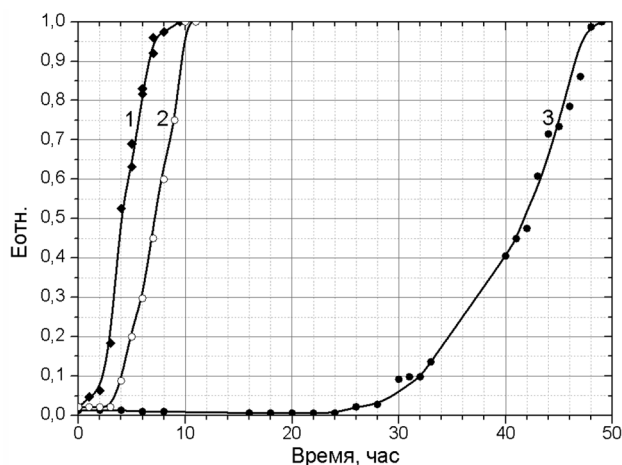


Рис. 4. Зависимость модуля упругости при сжатии от времени при отверждении компаунда при различных температурах, °C: 1 — 70; 2 — 60; 3 — 20

да, которая составила $E_t = 40,8$ кДж/моль, $\tau_\infty = 2,34 \cdot 10^{-6}$ ч. Необходимо отметить, что значение E_t близко к значению эффективной энергии активации процесса отверждения, определенной по нарастанию вязкости, $E_k = 41,2$ кДж/моль (см. табл. 5). Время отверждения компаунда при 20 °C составляет ~48 ч, а при температуре 60 °C — 10 ч (см. рис. 4).

Проведены исследования методом ДСК отвержденных композиции и покрытия (рис. 5). Температура стеклования отвержденного покрытия составляет –36 °C (см. рис. 5, а), кроме того, имеется температурный переход при 56 °C, который можно интерпретировать как стеклование с релаксацией. Температура стеклования отвержденной композиции составляет –41 °C (см. рис. 5, б), кроме того, имеется температурный переход при 53 °C, который можно интерпретировать как стеклование с релаксацией. Из приведенных данных можно сделать вывод, что введение наполнителя в композицию приводит к незначительному повышению температуры стеклования покрытия.

Наличие двух температур стеклования у отвержденной композиции и покрытия

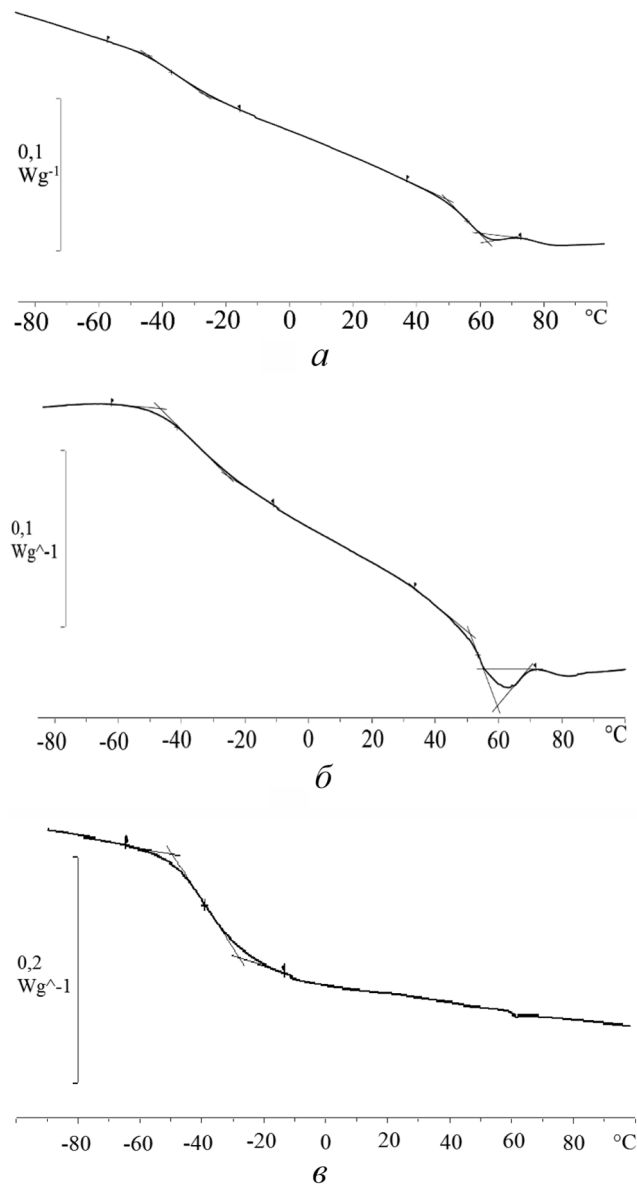


Рис. 5. Термограммы:

а — покрытие; б — отвержденной композиции; в — каучука ППГ-3А, отвержденного ароматическим аминным отвердителем ЭТАЛ 0638/2

свидетельствует о гетерогенности их структур.

Определена температура стеклования каучука ППГ-3А, отвержденного ароматическим аминным отвердителем ЭТАЛ 0638/2 (см. рис. 5, в), которая составляет –38 °C и близка к температурам стеклования отвержденных композиции (–41 °C) и покрытия (–36 °C).

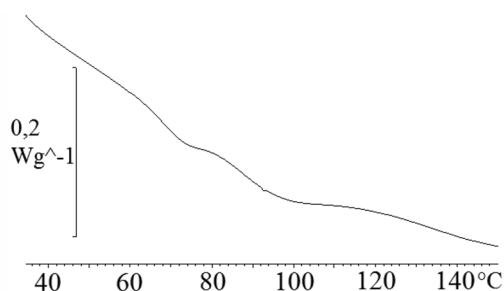


Рис. 6. Термограмма смеси эпоксидных олигомеров УП-655, содержащего резорцин, и ЭХД, отвержденных ароматическим аминным отвердителем ЭТАЛ 0638/2

Найдено, что смесь эпоксидных олигомеров УП-655, содержащего резорцин, и ЭХД, отвержденных ароматическим аминным отвердителем ЭТАЛ 0638/22, имеет две температуры стеклования (рис. 6), которые составляют 69 и 90 °C.

Таким образом, наличие двух температур стеклования у отвержденных композиции и покрытия согласуется с результатами исследований по определению температур стеклования каучука ППГ-3А и смеси эпоксидных олигомеров УП-655, содержащего резорцин, и ЭХД, отвержденных ароматическим аминным отвердителем ЭТАЛ 0638/2.

Результаты исследований методом аннигиляции позитронов отвержденных композиции, покрытия, а также отвержденных ароматическим аминным отвердителем ЭТАЛ 0638/2 каучука ППГ-3А и смеси эпоксидных олигомеров УП-655, содержащего резорцин, и ЭХД приведены в табл. 7.

Для отвержденной композиции и покрытия наблюдается бимодальное распределение аннигиляционного излучения орто-позитрония, положение пиков которого

характеризуется значением времен жизни τ_3 и τ_4 и наличием двух элементарных свободных объемов с радиусами $R_3 = 0,246$ нм и $R_4 = 0,376$ нм (см. табл. 7). Также и для покрытия характерно наличие двух элементарных свободных объемов с радиусами $R_3 = 0,190$ нм и $R_4 = 0,335$ нм.

Можно предполагать, что наличие двух элементарных свободных объемов в отвержденной композиции и покрытия согласуется с наличием двух температур стеклования в указанных материалах (см. рис. 5, а, б) и свидетельствует о гетерогенности их структуры.

Проведены исследования методом аннигиляции позитронов каучука ППГ-3А, отвержденного ароматическим аминным отвердителем ЭТАЛ 0638/2 (см. табл. 7). Для отвержденного каучука ППГ-3А, как и для отвержденной композиции и покрытия наблюдается бимодальное распределение аннигиляционного излучения орто-позитрония, положение пиков которого характеризуется значением времен жизни τ_3 и τ_4 и наличием двух элементарных свободных объемов с радиусами $R_3 = 0,25$ нм и $R_4 = 0,35$ нм.

Отвержденный каучук ППГ-3А имеет одну температуру стеклования -38 °C (см. рис. 5, в), а наличие двух элементарных свободных объемов можно объяснить тем, что в химической структуре каучука имеются жесткие и гибкие фрагменты.

Проведены исследования методом аннигиляции позитронов смеси эпоксидных олигомеров УП-655, содержащего резорцин, и ЭХД, отвержденной ароматиче-

7. Аннигиляционные характеристики различных материалов

Материал	τ_3 , нс	τ_4 , нс	I_3 , %	I_4 , %	R_3 , нм	R_4 , нм
Композиция	$1,59 \pm 0,14$	$3,10 \pm 0,24$	$12,40 \pm 1,61$	$7,08 \pm 1,94$	0,246	0,376
Покрытие	$1,15 \pm 0,13$	$2,52 \pm 0,08$	$8,36 \pm 0,69$	$11,49 \pm 1,11$	0,190	0,335
ППГ-3А + ЭТАЛ 0638/2	$1,79 \pm 0,23$	$2,88 \pm 0,14$	$13,91 \pm 5,23$	$22,96 \pm 5,55$	0,25	0,35
УП-655 + резорцин + ЭХД + ЭТАЛ 0638/2	$1,43 \pm 0,01$	—	$16,11 \pm 0,25$	—	0,20	—

ским аминным отвердителем ЭТАЛ 0638/2 (см. табл. 7). Для этого материала аннигиляционное излучение орто-позитрония характеризуется одним значением времени жизни τ_3 . Это характеризуется наличием одного элементарного свободного объема с радиусом $R_3 = 0,20$ нм.

Результаты исследования методом аннигиляции позитронов отвержденных четырех материалов: композиции, покрытия, каучука ППГ-3А и смеси эпоксидных олигомеров ЭХД и УП-655, содержащего резорцин, позволяют сделать предположение, что существование элементарного свободного объема R_4 у композиции и покрытия определяется наличием в их составе каучука.

Таким образом, исследования, проведенные методом аннигиляции позитронов, показывают связь физических свойств отвержденной композиции и покрытия — температур стеклования с элементарным свободным объемом указанных материалов.

Поскольку на термозащитные характеристики покрытия определяющее влияние оказывают свойства его компонентов: каучука ППГ-3А, эпоксидных олигомеров ЭХД и УП-655, содержащего резорцин, наполнителя полифосфата меламина, то исследован процесс разложения каучука и эпоксидных олигомеров, отвержденных ароматическим аминным отвердителем

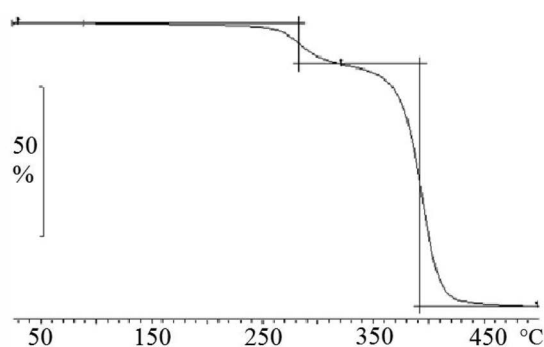


Рис. 7. Термическое разложение каучука ППГ-3А, отвержденного ароматическим аминным отвердителем ЭТАЛ 0638/2

ЭТАЛ 0638/2, а также полифосфата меламина (рис. 7—10).

Процесс термического разложения отвержденных компонентов покрытия имеет сложный характер и протекает в несколько стадий, при этом коксовый остаток при нагреве до 500 °С для каучука ППГ-3А составляет 19%, для УП-655, содержащего резорцин, и ЭХД — 30% (см. рис. 7, 8).

Процесс термического разложения полифосфата меламина имеет сложный характер и протекает в несколько стадий, которые сопровождаются эндотермическими эффектами (см. рис. 9, 10).

Исследование термического разложения покрытия (рис. 11) показало, что разложение отвержденного покрытия имеет сложный характер и масса коксового остатка при 400 °С составляет 44,3%.

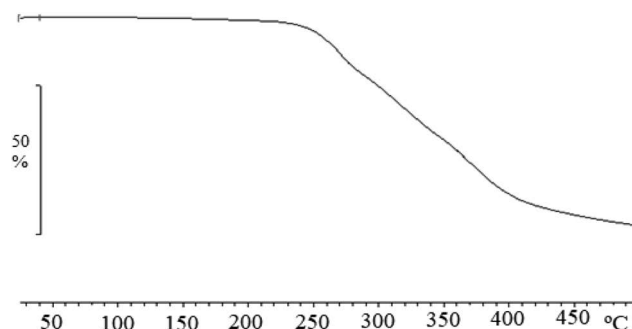


Рис. 8. Термическое разложение смеси хлорсодержащих эпоксидных олигомеров УП-655, содержащего резорцин, и ЭХД, отвержденных ароматическим аминным отвердителем ЭТАЛ 0638/2

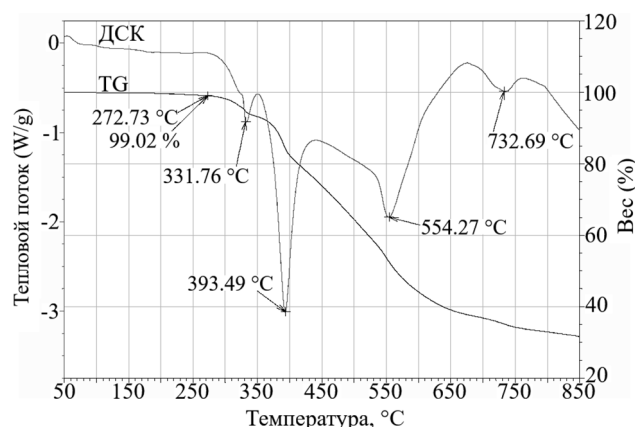


Рис. 9. Термограмма полифосфата меламина

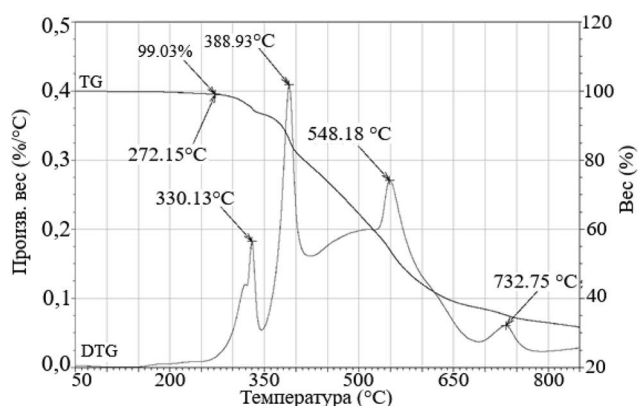


Рис. 10. Термическое разложение полифосфата меламина

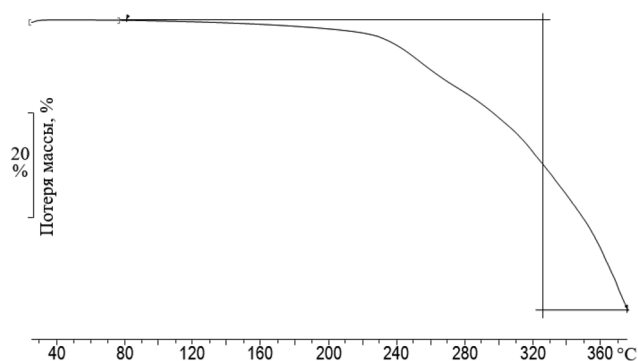


Рис. 11. Термическое разложение покрытия

Важным эксплуатационным показателем термозащитных покрытий является их водопоглощение. Известно, что огнестойкие вспучивающие покрытия характеризуются невысокой водостойкостью. В связи с этим проведены сравнительные исследования кинетики водопоглощения покрытия на основе полиэфируретанового каучука с концевыми эпоксиуретановыми группами с наполнителем — полифосфатом аммония и разработанного покрытия на основе полиэфируретанового каучука с концевыми эпоксиуретановыми группами и хлорсодержащих эпоксидных олигомеров с наполнителем — полифосфатом меламина.

Определено, что водопоглощение созданного покрытия за 46 сут при 20 °С составляет 3,9%, что в полтора раза меньше, чем водопоглощение покрытия на основе

полиэфируретанового каучука с концевыми эпоксиуретановыми группами с наполнителем полифосфатом аммония.

Термозащитное покрытие на основе полиэфируретанового каучука с концевыми эпоксиуретановыми группами и хлорсодержащих эпоксидных олигомеров с наполнителем полифосфатом меламина обеспечивает защиту ВПК на основе неполярного связующего от воздействия газового потока с температурой 1400 °С.

Выводы

1. Создано термозащитное покрытие на основе полиэфируретанового каучука с концевыми эпоксиуретановыми группами, эпоксидных хлорсодержащих олигомеров, отверждаемых ароматическим аминным отвердителем, резорцина и наполнителя полифосфата меламина.

2. Определены эффективные энергии активации вязкого течения компонентов покрытия и их смесей (E_{η}), которые составили: для каучука 69,8 кДж/моль, для олигомера ЭХД — 108,4 кДж/моль, для олигомера УП-655 — 42,7 кДж/моль, для смеси каучука с олигомером ЭХД, олигомером УП-655 и резорцином — 66,8 кДж/моль.

3. Определены механические характеристики термозащитного покрытия при температурах –50 и +50 °С, которые составляют: прочность 48,8 и 4,9 МПа; деформация при разрыве 2,4 и 37,2% соответственно.

4. Определены температуры стеклования покрытия, которые составляют –36 и +56 °С.

5. Установлено, что для покрытия характерно наличие двух элементарных свободных объемов с радиусами $R_3 = 0,190$ нм и $R_4 = 0,335$ нм.

6. Показана связь физических свойств покрытия — температур стеклования — с его элементарным свободным объемом.

7. Установлено, что при нагревании покрытия в среде азота до 400 °С коксовый остаток составляет 44,3%.

8. Установлено, что водопоглощение термозащитного покрытия на основе полиэфируретанового каучука с концевыми эпоксиуретановыми группами, хлорсодержащих эпоксидных олигомеров и полифосфата меламина за 46 сут при 20 °С составляет 3,9%, что в 1,5 раза меньше, чем водопоглощение покрытия на основе полиэфируретанового каучука с концевыми эпоксиуретановыми группами с наполнителем — полифосфатом аммония.

9. Термозащитное покрытие обеспечивает защиту высоконаполненной композиции на основе неполярного связующего от воздействия газового потока с температурой 1400 °С.

Авторы выражают благодарность Рогозиной А.А. за оказание технической помощи при выполнении работы.

Часть исследований методом ДСК были проведены в ЦИСМ ИНЭОС РАН при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

Источник финансирования работы — внутренние средства предприятия.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

При написании статьи технологии искусственного интеллекта не использовались.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sidorov O.I., Pil'chenko V. A., Sidorova N.I., Bochkova T.V., Buzin M.I. A Study of Curing Regularities and Properties of an Adhesion-Ac-

tive Epoxy Urethane Heat-Protective Coating // Polymer Science, Series D. 2022. V. 15. N 3. P. 322—329.

2. Sidorov O.I., Kapustin S.A., Shragin D.I., Muzafarov A.M., Sidorova N.I., Pleshakov D.V. The Influence of an Organosilicon Modifier on the Properties of Compound Based on Epoxy-Urethane Oligomer // Polymer Science, Series D. 2017. V. 10. N 4. P. 322—325.
3. Пат. РФ 238055. Полифосфатное производное 1,3,5-триазинового соединения, способ его получения и его применение // Опул. 2010.
4. Sidorov O.I., Pilchenko V.A., Bochkova T.V., Shalaev A.A., Zhesterev D.V., Pleshakov D.V., Buzin M.I. A Melamine Polyphosphate-Filled Thermoprotective Coating Based on Polyetherurethane Rubber and Chlorinated Epoxy Oligomers // Polymer Science, Series D. 2023. V. 16. N 4. P. 1008—1016.
5. Sidorov O.I., Kapustin S.A., Zhurba A.A., Sidorova N.I., Elizarov V.I. A thermal protective compound elastic at negative temperatures // Polymer Science, Series D. 2018. V. 11. N 4. P. 393—396.
6. Ямпольский Ю.П. Методы изучения свободного объема в полимерах // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 1. С. 66—87.
7. Consolatti G., Nichetti D., Quasso E. Probing the Free Volume in Polymers by Means of Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy // Polymers. 2023. 153128.
8. Шантарович В.П., Бекешев В.Г., Кевдина И.Б., Густов В.В., Белоусова Е.В. О некоторых особенностях позитронного и сорбционного методов при исследовании микропористости полимеров // Химия высоких энергий. 2023. 57. № 4. С. 260—266.
9. Shrader D.M., Jean Y.C. Positron and positronium chemistry. Elsevier. Amsterdam. 1988.
10. Кербер М.Л., Буканов А.М., Вольфсон С.И., Горбунова И.Ю., Кандырин Л.Б., Сирота А.Г., Шерышев М.А. Физические и химические процессы при переработке полимеров. СПб: Научные основы и технологии, 2013. 314 с.
11. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985, 240 с.

Информация

УДК 621.923

Влияние структурного состояния горячештампованных порошковых сталей на их поведение при термической обработке

В.А. Скрыбин, д-р техн. наук

Пензенский государственный университет (г. Пенза, 440026, Россия)

E-mail: vs_51@list.ru

DOI: 10.31044/1994-6260-2025-0-3-41-47

Поступила в редакцию 15.01.2024

После доработки 19.06.2024

Принята к публикации 20.09.2024

В статье рассмотрены вопросы влияния температуры отжига на свойства порошковой малоуглеродистой стали. Показано, что после высокотемпературного отжига устраняется значительная часть дефектов, увеличивается как пластичность, так и прочность, и свойства порошковых сталей становятся сопоставимыми со свойствами обычных сталей. Рассмотрено влияние времени выдержки и температуры отжига на свойства порошковой малоуглеродистой стали. Заметное улучшение свойств наблюдается после отжига в течение 60 мин. Показано, что быстрое охлаждение после горячей штамповки обеспечивает образование пересыщенного твердого раствора, поэтому для таких материалов закалка не является обязательной операцией

Ключевые слова: малоуглеродистые порошковые стали, отжиг, порошковые материалы, горячая штамповка.

Горячая штамповка порошковых заготовок (ГШПЗ) происходит в относительно холодном штампе, а так как объем детали невелик, то охлаждение детали идет со значительной скоростью и процессы рекристаллизации подавляются [1, 2]. Структура горячештампованных сталей характеризуется мелкозернистостью, высокой степенью неоднородности, повышенной плотностью дислокаций.

Наличие оксидных пленок на поверхности частиц, газы, захлопнутые в порах, увеличивают дефектность структуры. Как правило, прочность и твердость порошковых сталей выше, а пластичность и вязкость ниже, чем у аналогичных литых и катаных сталей. Оптимального сочетания механических свойств сталей достигают соответствующей термической обработкой. При этом необхо-

димо учитывать особенности структурного состояния порошковых горячештампованных сталей, не позволяющие автоматически переносить закономерности термической обработки литых и кованных сталей на порошковые.

Структура порошковых сталей, полученных ГШПЗ, термически устойчива. Отжиг, даже при температуре 1373 К, не приводит к значительному росту зерна, что связано с высокой плотностью дислокаций, блокированных узлами дислокационной сетки, точечными дефектами, неметаллическими включениями [2]. В результате отжига при 1070 К прочностные свойства снижаются, а с повышением температуры отжига растут. Пластичность и ударная вязкость увеличиваются после отжига при всех температурах (рис. 1).

С повышением температуры отжига в порошковых сталях происходит застание пор, трещин и других дефектов структуры, растворение примесей в основном металле, гомогенизация структуры (рис. 2). В структуре порошкового железа до отжига видны темные включения, представляющие собой оксидные включения и микропоры (рис. 2, а). После высокотемпературного отжига такие дефекты в структуре не наблюдаются (рис. 2, б). Устранение значительной части дефектов увеличивает как пластичность, так

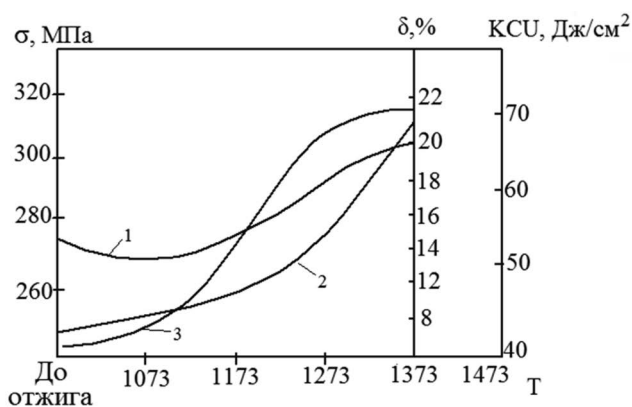


Рис. 1. Влияние температуры отжига на свойства порошковой малоуглеродистой стали:

1 — временное сопротивление растяжению σ_B ; 2 — пластичность δ ; 3 — ударная вязкость КСУ

и прочность, и свойства порошковых сталей становятся сопоставимыми со свойствами обычных сталей.

Структура порошковых сталей претерпевает существенные изменения, о чем свидетельствует вид диаграмм растяжения. Если до отжига диаграммы имеют характерный «зуб», то отжиг приводит к его уменьшению и росту площадки текучести. Образование «зуба» связано с блокировкой дислокаций внутри зерен, в частности атмосферами Коттрелла, примесными атомами и включениями второй фазы, а также торможением их движения границами зерен. Для начала пластического течения требуется приложить напряжение большее, чем для дальнейшего движения дислокаций. До момента достижения верхнего предела текучести заблокированные дислокации не двигаются, и деформация идет упруго. После их отрыва от атмосфер Коттрелла происходит спад напряжений, и дислокации скользят под действием меньших напряжений, пока их торможение не вызовет начала обычного деформационного упрочнения.

Зерно при отжиге горячештампованных сталей растет незначительно. Замедленный рост зерна в порошковых сталях объясняется большой протяженностью границ, на которых сосредоточено большое количество оксидов. Такие границы являются эффективными барьерами для роста зерен. В сталях с более высоким содержанием углерода рост зерна идет более интенсивно, что связано

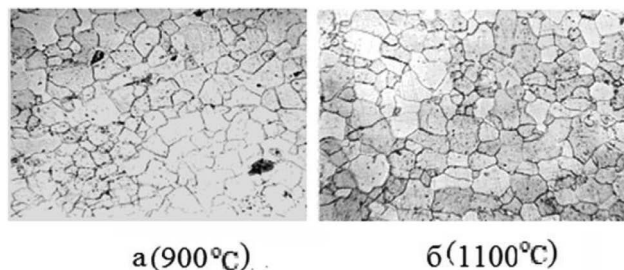


Рис. 2. Влияние температуры отжига на структуру порошкового железа плотностью $7,8 \text{ г/см}^3$, $\times 100$:

а — структура порошкового железа до отжига; б — структура порошкового железа после высокотемпературного отжига

с довосстановлением оксидов углеродом при нагреве в восстановительной среде.

Возможен и другой механизм, тормозящий процесс рекристаллизации. При нагреве атомы примесей притягиваются к дислокациям, образуя атмосферы Коттрелла. Эти примесные атмосферы мешают перераспределению дислокаций, необходимому для формирования центров рекристаллизации. Примеси тормозят не только зарождение, но и рост центров рекристаллизации, так как они притягиваются к границе зародыша. При нагреве металла до более высоких температур примесные атмосферы размываются усиливающимся тепловым движением, в результате чего становятся возможными формирование центров рекристаллизации и их рост. Повышение температуры рекристаллизации в зависимости от размеров частиц второй фазы и их природы может быть достаточно значительным. Так, если для чистых металлов температура начала рекристаллизации составляет 0,3–0,4 от температуры плавления, то для таких же металлов, содержащих примеси, она может достичь 0,6–0,8 температуры плавления и для порошковых сталей может лежать в пределах 800–1000 °С.

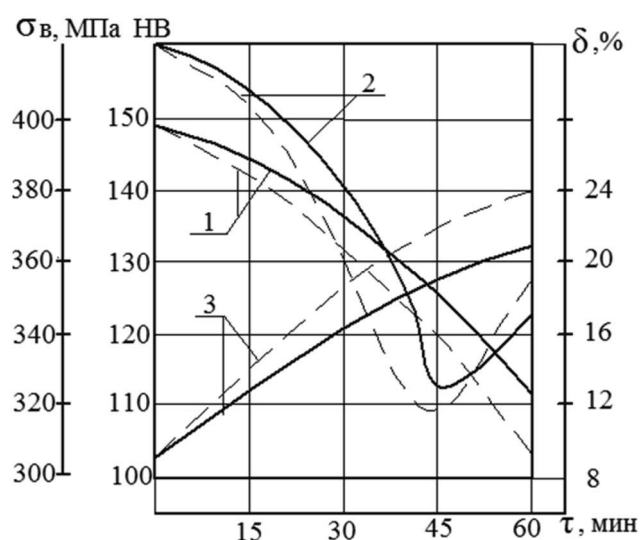


Рис. 3. Влияние времени выдержки и температуры отжига на свойства порошковой малоуглеродистой стали (800–900 °С):

1 — НВ; 2 — σ_B ; 3 — δ

Время изотермической выдержки при отжиге также оказывает заметное влияние на свойства порошковой стали. Заметное улучшение свойств наблюдается после отжига в течение 60 мин (рис. 3).

Об уровне гомогенности структуры порошковой эвтектоидной углеродистой стали свидетельствуют измерения микротвердости, проведенные до и после отжига по сечению шлифа. Если до отжига на кривой распределения видны два максимума, то после отжига в результате гомогенизации структуры кривая распределения имеет один максимум. Причем средняя микротвердость, определенная как среднее значение 50 измерений, снижается от 2980 до 2680 МПа, а размах значений, рассчитанный как разность между максимальным и минимальным значениями, уменьшается от 150 до 132 МПа.

Особенности структурного состояния порошковых горячештампованных сталей сказываются и на процессах закалки и отпуска этих сталей.

Важнейшими технологическими характеристиками сталей являются их закалываемость и прокаливаемость. Эти характеристики для катаных сталей определяются в основном их химическим составом и размером действительного зерна. Для мелкозернистых сталей характерно снижение прокаливаемости, а легирование, особенно комплексное, заметно ее увеличивает. На закалываемость и прокаливаемость порошковых сталей, кроме факторов, присущих катаным сталям, оказывают влияние особенности их структуры: наличие и количество пор и неметаллических включений. Повышение плотности материала при одинаковом химическом составе приводит к увеличению устойчивости переохлажденного аустенита; при этом понижается температура начала мартенситного превращения. Критическая скорость закалки уменьшается, что обеспечивает повышение прокаливаемости.

С повышением плотности порошковых сталей твердость закаленных образцов растет

и увеличивается зона мартенситных и полумартенситных структур. Заметный рост прокаливаемости наблюдается с увеличением содержания углерода в сталях доэвтектоидного состава. Это связано с тем, что стабильность аустенита увеличивается с повышением степени его однородности, возрастающей пропорционально содержанию углерода до 0,8%. Прокаливаемость заэвтектоидных сталей заметно ниже, наличие в их структуре карбидов приводит к ускоренному распаду аустенита. Прокаливаемость порошковых сталей ниже, чем катаных, даже если остаточная пористость порошковых сталей не превышает 1%. Наибольший критический диаметр закалки беспористой порошковой стали, содержащей 0,4–0,5% углерода, составляет 10–12 мм, а катаной стали 50 соответствует 20–30 мм.

Для катаных сталей проведение предварительного отжига перед закалкой способствует увеличению прокаливаемости, так как сопровождается ростом зерна. У порошковых сталей в процессе отжига при 820–920 °C роста зерна аустенита не наблюдается. Особенно тормозят рост зерна неметаллические включения, и с увеличением их количества заметно снижается прокаливаемость. Повышение температуры закалки приводит к некоторому росту прокаливаемости, однако меньшему, чем для катаных сталей. При этом заметного роста аустенитного зерна не наблюдается, а увеличение прокаливаемости связано с повышением однородности аустенита.

Мелкозернистая структура порошковых горячештампованных сталей приводит к снижению прокаливаемости, но обеспечивает получение мелкоигльчатого мартенсита с разветвленной фрагментацией, большой степенью двойникования и измельченными карбидами. Мелкоигльчатый мартенсит имеет высокую микротвердость, что обеспечивает его повышенную износостойкость. Гетерогенность структуры заэвтектоидных сталей приводит к увеличению количества остаточного аустенита в структуре после закалки, который в процессе низкого отпуска

превращается в мартенсит. Структура порошковой эвтектоидной стали в закаленном состоянии показана на рис. 4.

Охлаждение порошковых сталей при закалке следует вести с высокой скоростью, так как их критическая скорость в 2–3 раза выше, чем у литых или катаных. В результате закалки в воде в структуре порошковых сталей наряду с мартенситом содержится большое количество троостита (20–40%). Для получения мартенситной структуры охлаждение можно проводить в растворах поваренной соли, но это допустимо только для материалов с небольшой остаточной пористостью (2–3%).

Порошковые горячештампованные стали с пористостью, не превышающей 1%, имеют высокую прочность после закалки и низкого отпуска (200 °C). Наибольшая прочность получена у стали эвтектоидного состава ($\sigma_B = 1950$ МПа). После отпуска при 200–300 °C сталь сохраняет высокую твердость (55–60 HRC) и прочность (1450–1950 МПа) при относительно невысокой пластичности ($\delta = 7–9\%$). Дальнейшее повышение температуры отпуска, как и у литых сталей, приводит к уменьшению твердости и прочности и повышению пластичности. Прочность низкоуглеродистых сталей (0,11–0,22% C) в результате закалки также увеличивается, причем только при нагреве до высоких темпера-

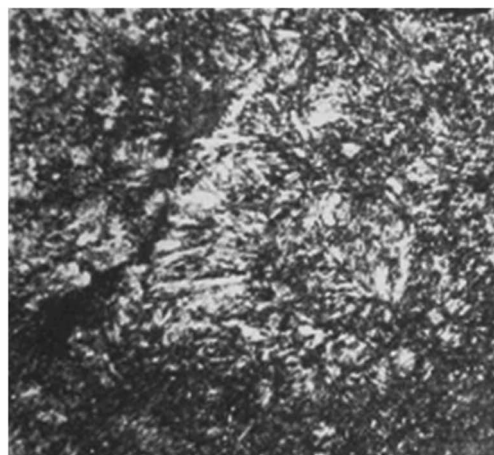


Рис. 4. Структура порошковой эвтектоидной стали после закалки

тур — 900—1020 °С ($\sigma_B = 750\text{—}800$ МПа, для стали, содержащей 0,22% С). С повышением температуры отпуска резко снижается прочность и заметно повышается пластичность (отпуск при 500 °С обеспечивает $\sigma_B = 500\text{—}570$ МПа, $\psi = 40\text{—}50\%$). Структура термически упрочненных низкоуглеродистых сталей аналогична структуре катаных, но более мелкозернистая и содержит повышенное количество дефектов. После улучшения у порошковых высокоплотных сталей прочностные характеристики ниже, а ударная вязкость и пластичность выше, чем непосредственно после горячей штамповки.

Эффект термомеханической обработки, наблюдаемый при горячей штамповке, усиливается, если закалку проводить со штамповочного нагрева. При этом рекристаллизация деформированного аустенита сводится к минимуму, как и при высокотемпературной термомеханической обработке (ВТМО) компактных сталей.

Заготовки из порошковой стали, содержащей 0,8—0,9% углерода пористостью около 20%, нагревали в защитной среде до температуры 1100—1150 °С и штамповали до беспористого состояния. После извлечения детали из штампа ее подстуживали на воздухе до температуры 900—950 °С и калили в проточной холодной воде. Твердость после закалки — 58—62 HRC, глубина слоя мартенсита 2,5—3,0 мм. Порошковая сталь после такой обработки имеет высокую прочность, достаточную пластичность и вязкость.

Термическая обработка легированных высокоплотных порошковых сталей также имеет свои особенности [3—5]. Стали, полученные из поликомпонентных шихт, отличаются специфической структурой со значительной гетерогенностью. Как уже отмечалось, наряду с микропорами и неметаллическими включениями, наблюдается неоднородность в структуре металлической основы: наличие участков γ -фазы (при легировании никелем и марганцем), троостита и мартенсита на общем фоне сорбитизированного перлита. При

легировании молибденом, хромом, кремнием и другими элементами могут присутствовать интерметаллические фазы, образовавшиеся в результате локальной концентрации этих элементов. Такая структура способствует повышению внутренних напряжений, что, в свою очередь, приводит к снижению запаса вязкости и воспроизводимости механических свойств. Поэтому на такие стали особенно благоприятное влияние оказывает предварительная термическая обработка, цель которой состоит в снятии внутренних напряжений, приближении структурного состояния к равновесному, увеличении однородности структуры.

Отжиг при 820 °С связан с фазовой перекристаллизацией, однако она протекает не по всему объему материала. Сохраняются участки аустенита, не претерпевшие фазовых превращений (с большим содержанием никеля), и участки феррита, обогащенные молибденом. Основной фон приобретает однородную структуру зернистого перлита. Наблюдаются коагуляция и незначительное уменьшение участков аустенита. Зависят эти процессы от времени выдержки: 15-минутная выдержка при нагреве практически не приводит к коагуляции, а при 60 мин заметно уменьшаются размеры включений γ -фазы.

Повышение температуры до 980 °С (время выдержки 30 мин) приводит к заметному повышению пластичности, что связано с залечиванием микропор и выравниванием химического состава материала. При увеличении времени выдержки более 45 мин наблюдаются рост зерна и формирование перлитных зерен с сеткой легированного феррита по их границам. Вокруг аустенитных участков образуются диффузионные зоны. В целом структура приближается к равновесной, в результате увеличивается пластичность и уменьшается прочность.

Температура нагрева под закалку должна обеспечивать полное превращение феррито-перлитных смесей в аустенит и его гомогенизацию. Эти процессы в порошковых

легированных сталях, полученных горячей штамповкой, смещаются в область более высоких температур из-за пониженной диффузионной подвижности углерода и значительной дефектности структуры. Поэтому нагрев легированных порошковых сталей проводят на более высокую температуру, чем аналогичные литые и кованные стали.

Кинетика превращения аустенита при непрерывном охлаждении порошковых легированных сталей имеет ряд особенностей, зависящих от их структуры. Гетерогенность аустенита приводит к тому, что в первую очередь мартенситное превращение захватывает участки, мало обогащенные углеродом и легирующими элементами. С повышением температуры оно распространяется на области аустенита с большим содержанием легирующих элементов. В порошковых сталях, как и в катаных, хром, никель и молибден повышают устойчивость переохлажденного аустенита. При этом снижается температура начала мартенситного превращения. В сталях типа 50ХНМ с относительно большим содержанием легирующих элементов перлитное превращение при охлаждении на воздухе полностью подавляется, образуется бейнит.

Легированные порошковые стали по сравнению с углеродистыми имеют повышенную закаливаемость и прокаливаемость. Особый эффект обеспечивает комплексное легирование хромом, никелем, молибденом, в результате которого снижается критическая скорость закалки. Никельмолибденовые и хромоникельмолибденовые стали пористостью 0–3% закалывают в масле, а более высокой пористости — в воде. Порошковые стали, аналогичные по составу катаным, после термической обработки, проведенной по одинаковым режимам, имеют более низкие характеристики пластичности и ударной вязкости. Прокаливаемость их также значительно ниже.

В результате отпуска снимаются внутренние напряжения, аустенит остаточный превращается в мартенсит, а затем в феррито-кар-

бидные смеси, вид которых определяется температурой отпуска. Порошковые углеродистые стали имеют пониженную устойчивость против отпуска, и образование сорбита возможно при более низких температурах, чем в катаных сталях. Легирование такими элементами, как никель и молибден, повышает температурную устойчивость аустенита. Влияние температуры отпуска такое же, как и для стандартных сталей: ее повышение приводит к увеличению пластичности и снижению твердости и прочности. Структура после отпуска (500–600 °С) состоит из однородного сорбитного фона с округлыми участками γ -фазы. Образцы, отпущенные при 600 °С, имеют четко выраженную зернистую структуру, а при 500 °С сохраняется игольчатая мартенситная ориентировка.

Структурная неоднородность сохраняется после отпуска. Как видно из рис. 5, в структуре стали, легированной медью и никелем, после термической обработки сохранились не растворившиеся частицы никеля [6, 7].

Безуглеродистые или низкоуглеродистые (до 0,1% С) горячештапованные порошковые стали, легированные элементами, образующими с железом ограниченные твердые растворы и интерметаллические соединения, некоторые цветные сплавы, подвергают упрочняющей термической обработке, которая включает закалку без полиморфных превращений и старение. Для порошковых материалов ввиду их наследственной мелкозернистости повышение температуры закалки

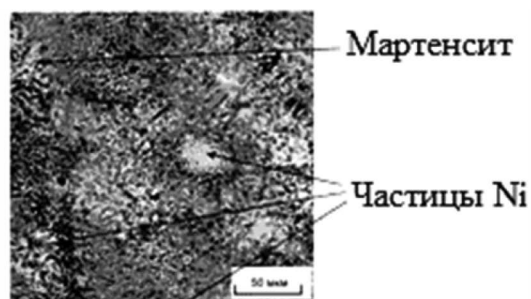


Рис. 5. Микроструктура порошковой стали с 2% никеля, 1,5% меди, 1% графита, спеченной при температуре 1250 °С, 2 ч, после закалки с температуры 870 °С в воду и отпуска при температуре 300 °С, 1 ч

не приводит к активному росту зерна; твердость и прочность увеличиваются незначительно, но пропорционально количеству растворенных легирующих элементов. Быстрое охлаждение после горячей штамповки обеспечивает образование пересыщенного твердого раствора, поэтому для таких материалов закалка не является обязательной операцией.

Для сталей, полученных горячей штамповкой из легированных порошков-сплавов, режимы термической обработки выбирают аналогично катаным с учетом их химического состава. Эти стали имеют более высокую закаливаемость и прокаливаемость по сравнению со сталями, полученными из смеси, что объясняется повышенной однородностью распределения легирующих элементов.

Выводы

Таким образом, регулирование режимных параметров термической обработки позволяет получать порошковые материалы с различными свойствами.

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет» (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение). Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

При написании статьи не использовались технологии искусственного интеллекта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Витязь П.Л.** Пористые порошковые материалы и изделия из них / П.А. Витязь, В.М. Капцевич, В.К. Шелег. Минск.: Выш. шк., 2005. 160 с.
2. **Дорофеев Ю.Г., Сергиенко С.Н.** Оценка степени неравномерности уплотнения при поперечной горячей штамповке // Порошковая металлургия. 2001. № 3 / 4. С. 20—23.
3. **Скрябин В.А., Зверовщиков А.Е.** Металлографический анализ образцов из порошковых материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2019. № 3. С. 33—37.
4. **Савицкий А.П.** Многоуровневое моделирование объемных изменений двухкомпонентных порошковых тел при спекании // Журнал технической физики. 2010. Т. 80. Вып. 3. С. 63—68.
5. **Скрябин В.А.** Особенности финишной обработки сложнопрофильных деталей из порошковых материалов // Машиностроитель. 2004. № 9. С. 30—31.
6. **Либенсон Г.А.** Процессы порошковой металлургии в 2-х т. Т. 1. Производство металлических порошков. Учебник для вузов / Г.А. Либенсон, В.Ю. Лопатин, Г.В. Копарницкий. М.: МИСИС, 2001. 368 с.
7. **Чернышева О.В.** Изучение свойств хромовых и никелевых покрытий до и после их обработки // Успехи современного естествознания. 2006. № 7. С. 79—84.

Новости литературы

Сравнительный анализ структуры и свойств хромокобальтового покрытия, полученного диффузионным насыщением и лазерной наплавкой. Н.А. Шабурова, К.Ю. Пашкеев, В.А. Мясоедов // Материаловедение. 2024. № 6. С. 12—20.

Повышение долговечности и живучести деталей машин и механизмов во многом зависит от прочности и износостойкости материала, из которого они изготовлены. В качестве альтернативы объемному легированию сталей для повышения их прочности и износостойкости можно использовать различные методы создания защитных покрытий — химико-термическую обработку (ХТО) и аддитивные технологии. В работе проводится исследование возможности одновременного насыщения поверхности металла хромом и кобальтом, так как именно эти легирующие элементы обеспечивают не только высокую коррозионную стойкость покрытия, но и отличную износостойкость и режущие свойства. Для создания хромокобальтовых покрытий в работе рассмотрена технология термодиффузионного насыщения и лазерной наплавки стеллитом 6. Термодиффузионное насыщение стали 35Х2Н3 хромом и кобальтом проводили при температуре 1000 °С. Наплавку стеллита 6 на поверхность такого же образца проводили на роботизированной лазерной установке FL-Clad-R-4. Исследование

полученных покрытий проводили по методике, основанной на возможностях рентгеноспектрального микроанализа (РСМ) диффузионного слоя на поперечных микрошлифах полученных образцов. Контроль элементного состава диффузионного слоя проводили на универсальном сканирующем (растровом) электронном микроскопе JEOL JSM-6460 LV. Исследование микроструктуры осуществляли на оптическом металлографическом микроскопе Axio Observer D1m. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV. Измерение твердости проводили на микротвердомере FM-800 при нагрузках 50 и 300 г. По совокупности полученных свойств термодиффузионный метод создания хромокобальтовых покрытий на деталях конечных размеров является наиболее эффективным, в том числе для массового производства. При аддитивном методе создания покрытий длительности лазерного нагрева недостаточно для обеспечения диффузии элементов наплавки в основной металл. Поэтому для получения на поверхности детали того же содержания хрома и кобальта необходимо предусматривать припуск под механическую обработку деталей с неполным удалением наплавленного слоя.

Редколлегия

ООО «Наука и технологии»

Учредитель журнала ООО «Наука и технологии»

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-21982 от 21 сентября 2005 г.

Оригинал-макет и электронная версия изготовлены в ООО «СиД».

Сдано в набор 17.12.2024. Подписано в печать 11.02.2025.

Формат 60×88/8. Печать цифровая. Усл. печ. л. 5,86. Уч.-изд. л. ?,??. Тираж 120 экз. «Свободная цена».

Отпечатано в ООО «СиД»

Уважаемые читатели!

Продолжается подписка на ежемесячный научно-технический
и производственный журнал

«ВСЕ МАТЕРИАЛЫ. Энциклопедический справочник»

на 1-е полугодие 2025 г.

Журнал распространяется только по подписке

Подписная цена журнала на полугодие — **50 400 руб.**

Стоимость одного журнала — **8400 руб.** НДС не облагается.

Вы можете оформить подписку на журнал с любого номера
до 25-го числа предподписного месяца:

- на сайте издательства **<http://www.nait.ru>** открыта электронная подписка на полнотекстную версию журнала с мая 2009 г.;
- **по безналичному расчету:** ООО «Наука и технологии» (ИНН 7728161750, КПП 771901001), р/с № 40702810806010000025, филиал «Центральный» Банка ВТБ (ПАО) в г. Москве, БИК 044525411, к/с № 30101810145250000411. В графе «Назначение платежа» укажите: подписка на журнал (название журнала) на (срок). Укажите адрес, ИНН, название организации (или ФИО получателя), телефон. Только при подписке по безналичному расчету подписная цена журнала включает и стоимость пересылки.
- по каталогу периодических изданий «Урал-Пресс» на сайте **www.ural-press.ru**;
- **по Объединенному каталогу**, подписной индекс **85344**, а также на сайтах **www.pressa-rf.ru** или **www.akc.ru**. В отделе продаж на сайте по e-mail: **podpiska@pressa-rf.ru** или по тел.: **+7 (495) 631-62-54**.

Редакция журнала предоставляет вам возможность опубликовать свои материалы о самых различных свойствах **черных и цветных металлов, сплавов, чугунов, композитов, пластмасс, керамики, стекол, клеев, герметиков, связующих, каучуков, лакокрасочных материалов, резин, растворителей, стройматериалов, материалов для упаковки, драгметаллов и др.**

Плата за публикацию статей с авторов, в том числе с аспирантов, не взимается.

По вопросам формирования редакционного портфеля обращайтесь по адресу:

105215, Москва, 9-я Парковая ул., д. 60.

Тел.: +7 (495) 988-98-67.

E-mail: korhimk@nait.ru

**По всем вопросам подписки, распространения и размещения рекламных материалов
обращайтесь по адресу:**

105215, Москва, 9-я Парковая ул., д. 60.

Тел.: +7 (499) 995-45-23, +7 (495) 223-09-10.

E-mail: market@nait.ru

