

**РОССИЯ МОЛОДАЯ:
ПЕРЕДОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ –
В ПРОМЫШЛЕННОСТЬ**

Выходит один номер в год

№ 1, 2021

Учредитель
Омский государственный
технический университет

Главный редактор
А. В. Косых,
д-р техн. наук, профессор,
заведующий кафедрой
«Радиотехнические устройства
и системы диагностики» ОмГТУ

Редакционная коллегия:

Е. Г. Андреева, доктор технических наук
А. В. Бубнов, доктор технических наук
И. А. Кировская, доктор химических наук
А. Г. Козлов, доктор технических наук
А. П. Моргунов, доктор технических наук
В. И. Трушляков, доктор технических наук
А. Г. Янишевская, доктор технических наук

Ответственный секретарь
О. И. Бабенко, начальник
научно-аналитического отдела ОмГТУ

Язык публикаций
русский

Дата и номер договора о включении
рецензируемого научного издания в систему
Российского индекса научного цитирования:
705-11/2013 от 20.11.2013

Адрес в РИНЦ:
http://elibrary.ru/title_about.asp?id=41264

Адрес редакции:
644050, г. Омск, пр. Мира, 11, каб. Г-209
Контактный телефон:
8 (3812) 65-35-36
e-mail: fap_omsk@omgtu.tech
Телефон для рекламодателей: 65-35-36

© ОмГТУ, 2021

Подписано в печать 04.06.2021.
Формат 60×84¹/₈. Усл. печ. л. 4,00.
Бумага офсетная.
Отпечатано на дупликаторе
в типографии ОмГТУ.
644050, г. Омск, пр. Мира, 11; т. 23-02-12.
Тираж 500 экз. Заказ 242 .

СОДЕРЖАНИЕ

М. А. Босенко, В. В. Зиновьев Особенности определения спроса предприятий Кузбасса на квалифицированные кадры	2
Е. А. Гонтовой, Д. Г. Лобов, Д. П. Чупин Тепловой контроль свинцово-кислотных аккумуляторных батарей	4
М. С. Делягина, А. П. Володькин, Л. Г. Пьянова Оптимизация процесса получения углеродного сорбента, модифицированного олигомером гликолевой кислоты.....	8
М. С. Делягина, О. О. Спицына, Н. Н. Леонтьева Исследование антиоксидантных свойств углеродного сорбента, модифицированного олигомером молочной кислоты	12
Н. В. Коныхов Сравнительная характеристика материалов для вч-мэмс переключателей	18
Н. В. Корниенко, Д. Н. Огурцова, Н. Н. Леонтьева, С. Н. Несов Исследование поверхности модифицированных углеродных сорбентов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии	22
С. Г. Кремнева, Р. Г. Сатдаров, И. В. Никонов Исследование автогенераторов с акустоэлектронными радиокомпонентами	28
А. А. Лазарев, Е. А. Шибеев Влияние количества и размера графитовых включений на прочностные свойства высокопрочного чугуна	30
В. В. Любчинова Автоматизация проектирования устройства на программируемых логических интегральных схемах.....	35
Е. Н. Слободина, А. Г. Михайлов Вопросы использования высокотемпературных теплоносителей с улучшенными теплофизическими свойствами в жаротрубных котлах	38
И. В. Улитина, Е. Т. Гегечкори Реинжиниринг процессов. Классификации и виды.....	41
С. О. Фролов Применение метода водораздела в задачах сегментации рукописного текста	44
А. С. Чинкова, А. В. Седанова, М. С. Делягина, О. А. Кохановская, Л. Г. Пьянова Изучение адсорбции поливинилового спирта на техническом углероде	51
А. Е. Шевченко, А. П. Солоненко, А. С. Чиканова Остеоиндуктивные гранулы на основе гидроксиапатита, волластонита и желатина.....	58

УДК 331.57

**ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СПРОСА ПРЕДПРИЯТИЙ КУЗБАССА
НА КВАЛИФИЦИРОВАННЫЕ КАДРЫ**

**FEATURES OF DETERMINING THE DEMAND OF KUZBASS ENTERPRISES
FOR QUALIFIED PERSONNEL**

М. А. Босенко, В. В. Зиновьев

*Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева,
г. Кемерово, Россия*

M. A. Bosenko, V. V. Zinov'ev

*Kuzbass State Technical University named after T. F. Gorbachev,
Kemerovo, Russia*

Аннотация. В статье рассматриваются особенности определения спроса на профессии при использовании информационной системы для оценки потребности предприятий Кузбасса в квалифицированных кадрах, заключающиеся в определении системы факторов, влияющих на формирование компонентов дополнительной кадровой потребности.

Ключевые слова: кадровое планирование, прогнозирование потребности, квалифицированные кадры.

DOI: 10.25206/2310-4597-2021-1-2-4

I. ВВЕДЕНИЕ

Кузбасс – промышленный регион России с высоким экономическим потенциалом, с такими отраслями промышленности как угольная, металлургическая и химическая, развиты энергетика и машиностроение. Инвестиции, в том числе направленные на внедрение инноваций и модернизацию производства ведут к изменению спроса на требуемые уровни образования, профессии и квалификации. И если риски кадровой обеспеченности не были учтены, возникает напряженность в социально экономической сфере, связанная с увольнением работников, растет трудовая миграция. В то же время отсутствие нужных профессиональных кадров тормозит развитие и предприятия, и в целом экономики Кузбасса. Одним из способов снижения дисбаланса между спросом и предложением на рынке труда является кадровое планирование.

II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Для решения этой задачи в Кемеровской области сотрудниками Минтруда Кузбасса внедрена информационная система для оценки потребности предприятий Кузбасса в квалифицированных кадрах.

III. ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Информационная система интегрирует методы социологического опроса и предельно упрощенную модель дополнительной кадровой потребности, предполагающую погодное суммирование численности. Сбор первичных данных ведется посредством сети интернет. Методика анализа рынка труда предполагает, что прогнозирование профессионально-кадровых потребностей, необходимых для занятия соответствующих рабочих мест, строится в разрезе профессий и специальностей. В фокусе изучения дополнительная кадровая потребность, глубина прогнозирования – 7 лет. Анализ рынка труда позволяет определить спрос на профессии в разрезе муниципальных образований, территорий, вида экономической деятельности, профессии и уровня образования.

По результатам опроса, проведенного в 2021 году, обследована 1771 организация. Выделены 3 группы для исследования, исследуемый признак – потребность в профессиях с высшим образованием (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1
 ДАННЫЕ ОНЛАЙН-АНКЕТИРОВАНИЯ РАБОТОДАТЕЛЕЙ КУЗБАССА В 2021г.

Списочная численность сотрудников организации	2021	
	Всего зарегистрировано	Фактов вакансий с высшим образованием, %
<250 (субъекты МСП)	179	29,77
>250	71	21,98
Образование	958	57,25
ИТОГО	1771	47,44

Всего в Кузбассе на февраль 2021года зарегистрировано 66672 субъектов МСП [2] и 2081 образовательная организация. Расчеты показывают, что для обеспечения представительности выборки в пределах ошибки 5% для уровня значимости 0,05 достаточно опросить в группе МСП и образования по 319 организаций. Опрос показал, что в группе МСП опрошено недостаточное количество респондентов, всего 179. Если посмотреть на оборот микропредприятий за 2019г., то по данным статистики [3] он составил 222млрд. руб., и для малых (только за январь-сентябрь 2020г) составил 136млрд. руб., поэтому, необходимо увеличение количества опрашиваемых организаций в группе МСП. Такое внимание к субъектам малого и среднего предпринимательства обусловлено, в том числе и государственной программой поддержки развития субъектов МСП до 2024года [4].

Заключительный шаг в получении прогнозных оценок – экстраполяция полученных значений численности на всю совокупность работодателей с учетом группы исследования и вида экономической деятельности. Для этого рассчитывается соотношение численности занятых в целом по региону в выделенной группе к числу обследованных организаций.

Если оценить текущий процесс анализа востребованности профессий с точки зрения эффективности, легко убедиться, что процесс эффективен, задача, возложенная на Министерство труда и занятости населения Кузбасса, выполняется надлежащим образом в установленные сроки. Однако при анализе востребованности профессий невозможно утвердительно определить причину их возникновения - нет полноты сведений. Вывод: на методологическом уровне необходимо определить систему факторов, влияющих на формирование компонентов дополнительной кадровой потребности экономики: на замену (по старости, производственный травматизм), для социально-экономического развития, модернизации и внедрения инноваций. Таким образом, будут учтены ключевые факторы роста экономики: социально-экономические и инвестиционные, а возможность выполнить анализ в разрезе муниципальных образований позволит определить точки роста экономики и определить направление дополнительных инвестиций.

IV. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, учет обозначенных особенностей при выявлении спроса предприятий Кузбасса в квалифицированных кадрах, в перспективе, создаст необходимые предпосылки для последовательного устранения дисбаланса спроса и предложения на рынке труда Кузбасса, что в итоге положительно скажется на состоянии социально-экономической сферы региона.

V. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЯ

Для достижения намеченных целей необходима модернизация методологического обеспечения прогнозирования дополнительной кадровой потребности, и расширение круга обследуемых организаций Кузбасса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Информационная система мониторинга рынка труда Кузбасса. URL: <http://www.ufz-kemerovo.ru>:85 (дата обращения 10.03.2021).
2. Единый реестр субъектов малого и среднего предпринимательства. URL: <https://ofd.nalog.ru> (дата обращения 10.03.2021).
3. Государственная статистика по Кемеровской области – Кузбассу. URL: <https://kemerovostat.gks.ru/folder/38692> (дата обращения 10.03.2021).

4. Постановление Коллегии администрации Кемеровской области от 1 октября 2013г. № 413. Об утверждении государственной программы Кемеровской области «Развитие субъектов малого и среднего предпринимательства Кемеровской области – Кузбасса на 2014-2024 годы». URL: <http://docs.cntd.ru/document/412806304> (дата обращения 10.03.2021).

УДК 621.319.44

ТЕПЛОВОЙ КОНТРОЛЬ СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ

THERMAL CONTROL OF LEAD ACID BATTERIES

Е. А. Гонтовой, Д. Г. Лобов, Д. П. Чупин

Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

E. A. Gontovoi, D. G. Lobov, D. P. Chupin

Omsk State Technical University, Omsk, Russia

Аннотация. Свинцово-кислотные аккумуляторные батареи остаются актуальными и занимают значительную долю рынка электрохимических источников питания. В целях упрощения диагностики систем, включающих значительное количество аккумуляторных батарей, эффективным является использование тепловизионного контроля с применением эталонных тепловых карт, построенных по результатам экспериментальных исследований батарей, не находившихся в эксплуатации. В работе предложена реализованная на практике расчетная методика построения эталонной тепловой карты поверхности аккумуляторной батареи, исключающая проведение трудоёмких экспериментальных исследований.

Ключевые слова: свинцово-кислотная аккумуляторная батарея, диагностика, тепловой баланс, дефекты, тепловизионный контроль, аккумулятор, техническое состояние.

DOI: 10.25206/2310-4597-2021-1-4-8

I. ВВЕДЕНИЕ

Свинцово кислотный аккумулятор по-прежнему остаётся самым массовым типом устройств, среди всех известных электрохимических источников тока. За более чем вековую историю применения свинцово-кислотные аккумуляторы неоднократно подвергались модернизации с целью улучшения энергетических параметров и увеличения срока службы. Несмотря на достигнутые успехи при эксплуатации свинцовых источников тока ещё остаётся ещё ряд нерешённых проблем. Например, при работе в буферном режиме аккумуляторные батареи (АБ) могут долгое время находиться в резерве, чтобы в момент отключения основного источника электроэнергии обеспечить функционирование электрических устройств. Если система резервного питания строится для локального единичного потребителя, например такого, как частный дом, то количество АБ обычно не превышает одного десятка. Этого вполне достаточно для питания бытовых электроприборов в течении примерно 6 часов, пока происходит ремонт генератора или питающей подстанции. Эксплуатация малого количества АБ не представляет проблем: можно оперативно контролировать их температуру, внутреннее сопротивление, зарядно-разрядные токи и напряжения, уровень электролита, периодически производить тест на остаточную емкость и оперативно заменять вышедшие из строя элементы. Намного сложнее, когда в эксплуатации одновременно находится значительное количество АБ (несколько сотен или даже несколько тысяч). Своевременная проверка каждой из них требует значительного количества человеко-часов, а проведение необходимых зарядно-разрядных тестовых циклов еще и большого количества электроэнергии.

Одним из путей решения этой проблемы является применение поэлементного тепловизионного контроля АБ [1]. В теории использование тепловизора для контроля состояния АБ позволяет получить полную и объективную информацию о тепловых процессах, происходящих в АБ [2], в частности:

- дефекты открытых и внутренних контактных соединений;
- наличие короткозамкнутых элементов;

- зашламливание отдельных элементов, вызывающее короткие замыкания между пластинами разной полярности;
- наличие путей утечки тока, вызванных неправильной эксплуатацией АБ и приводящих к неконтролируемому саморазряду АБ.

II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В 2018 году Нираджем Хера (Neeraj Khera) с соавторами из Индийского Университета Дружбы, Нойда, штат Уттар-Прадеш (Amity University, Noida, Uttar Pradesh, India) была опубликована работа «Система диагностики свинцово-кислотных аккумуляторов с регулирующим клапаном (VRLA) на основе инфракрасного тепловизора методом нечеткой кластеризации» (Valve regulated lead acid battery diagnostic system based on infrared thermal imaging and fuzzy algorithm) [3].

В данной работе авторами предлагается для упрощения контроля большого количества свинцово-кислотных АБ, находящихся в непрерывной работе в системах бесперебойного питания, использовать информацию, получаемую с помощью тепловизоров, после предварительной обработки ее специальным алгоритмом. Алгоритм реализован средствами программного обеспечения LabVIEW.

В процессе проведения контроля тепловизором фиксируются тепловые карты АБ в различных моментах разрядного цикла. Обработка изображений позволяет выявить и классифицировать различные неисправности исследуемых АБ. При обнаружении неисправности специалистам отправляется сигнал тревоги. Средствами удаленного контроля сигнал ошибки может быть передан как локальным специалистам, так и удаленным.

Особенностью данного метода является то, что алгоритм проверки осуществляет сравнение текущей тепловой карты работающей батареи с некоторой эталонной тепловой картой. При этом для формирования эталонной тепловой карты используются статистические данные, полученные в результате тестирования нескольких однотипных с контролируемой аккумуляторных батарей, которые ещё не находились в эксплуатации. Недостатком такого метода является то, что для его реализации, во-первых, требуются новые АБ (которые не всегда могут иметься в наличии в реальных производственных условиях), а во-вторых, при эксплуатации разнотипных АБ необходимо провести значительный объём исследований с целью формирования большого количества различных эталонных тепловых карт.

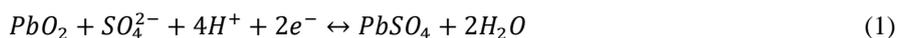
В настоящей работе для получения эталонных тепловых карт предлагается использовать теоретический тепловой расчет свинцово-кислотных АБ, что позволит полностью исключить затраты на проведение экспериментальных исследований новых АБ.

III. ТЕОРИЯ

Величина нагрева АБ в процессе разряда может быть определена путём решения уравнения теплового баланса. В качестве объекта исследования была выбрана АБ типа 6СТ-105ЭМ. При этом в расчете была использована ее упрощенная модель, имеющая следующие характеристики: габаритные размеры - 0,175x0,353x0,19 [м], полная масса батареи $M = 35$ [кг], масса свинцовых пластин $m_{пл} = 25$ [кг], масса электролита $m_{эл} = 7$ [кг], плотность 30% раствора серной кислоты $\rho_{эл} = 1.3$ [г/см³], масса корпус батареи из полипропилена $m_{к} = 3$ [кг]. Разрядный ток АБ был принят равным $I = 30$ [А], время разряда $t = 30$ минут.

Очевидно, что в процессе разряда КПД АБ составляет менее 100%, поскольку часть энергии тратится на потери на внутреннем сопротивлении батареи, а часть — на протекание электрохимической реакции материала пластин с электролитом. Сама реакция известна и выглядит следующим образом (слева направо — при разряде, справа налево — при заряде):

реакция на катоде



реакция на аноде



Зная эти реакции можно воспользоваться законом Гесса:

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{прод}} - \sum \Delta H_{\text{исх}} \quad (3)$$

где ΔH , кДж/моль, это энтальпия образования.

После объединения уравнений 1, 2 и 3 получаем

$$\Delta H = (\Delta H(PbSO_4) + \Delta H(6H_2O) + \Delta H(3SO_4^{2-}) + \Delta H(Pb)) - (\Delta H(2PbSO_4) + \Delta H(2H_2O) + \Delta H(SO_4^{2-}) + \Delta H(6H_2O)). \quad (4)$$

Энтальпии данных молекул являются табличными значениями.

ТАБЛИЦА 1
СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ

Вещество и сост.	ΔH , кДж/моль	Вещество и сост.	ΔH , кДж/моль
Pb (кр.)	0	PbO ₂ (кр.)	-276.6
SO ₄ (р-р H ₂ O)	-911	H ₂ O (ж.)	-278
PbSO ₄ (кр.)	-920.48	H ₂ O (ж.)	-285.83

Тогда общая энтальпия равна:

$$\begin{aligned} \Delta H &= (-920.48 - 6 * 278 - 3 * 911 + 0) - \\ &- (-2 * 920.48 - 2 * 278 - 911 - 6 * 285.83) = \\ &= 298.5, \text{ кДж/моль.} \end{aligned} \quad (5)$$

Чтобы узнать количество энергии, выделяющееся за одну реакцию, делим ΔH на число Авогадро.

$$Q_{ед} = \frac{\Delta H}{N_A} = \frac{3.852 * 10^3}{6.02 * 10^{23}} = 4.957 * 10^{-22}, \text{ кДж.} \quad (6)$$

Из уравнений 1 и 2 видно, что за одну реакцию появляется 2 свободных электрона. Разрядный ток и время его действия установлены, значит и известно общее количество химических реакций:

$$N_{реак} = \frac{I * t}{2 * |e_0|}. \quad (7)$$

где t это время разряда в секундах $t=30*60=1800$, с, а e_0 – величина заряда электрона по модулю.

$$N_{реак} = \frac{30 * 1800}{2 * |-1.6 * 10^{-19}|} = 1.685 * 10^{23} \quad (8)$$

Общее количество энергии, выделенное за время прохождения всех химических реакций:

$$Q_{хим} = Q_{ед} * N_{реак} = 4.957 * 10^{-22} * 1.685 * 10^{23} = 83.54 \text{ кДж.} \quad (9)$$

Чтобы найти величину нагрева АБ от такого количества энергии, необходимо составить уравнение теплового равновесия.

Вся поступающая тепловая энергия идет на нагрев внутренних элементов аккумулятора и на рассеивание части энергии стенками корпуса в окружающую среду. Считается, что батарея нагревается постепенно и одинаково во всех точках. Тогда:

$$\begin{aligned} Q_{хим} &= C_{пл} * m_{п} * (T - T_{ср}) + C_{эл} * m_{эл} * (T - T_{ср}) + \\ &+ C_{к} * m_{к} * (T - T_{ср}) + F * \alpha_{возд} * t * (T - T_{ср}) \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь C – теплоемкость, табличная величина для данных материалов, m – масса, зависит от размера АБ, а $(T - T_{ср})$ – разница температур между нагретой АБ и окружающей средой, F – площадь боковых стенок АБ, контактирующих и с электролитом, и с воздухом, α – коэффициент теплоотдачи стенок в окружающую среду, $\alpha=5$.

$$F = 2 * 0.19 * (0.175 + 0.353) = 0.201 \text{ м}^2. \quad (11)$$

ТАБЛИЦА 2
ЗНАЧЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛОЕМКОСТИ МАТЕРИАЛОВ

Материал	C, кДж/кг*К
Свинец	0.13
Электролит	3.3
Полипропилен	1.925

Из уравнения 10 можно найти на сколько повысится температура АБ.

$$(T - T_{cp}) = \frac{Q_{хим}}{C_{пл} * m_{пл} + C_{эл} * m_{эл} + C_{к} * m_{к} + F * \alpha_{возд} * t} = \frac{83.54}{0.13 * 25 + 3.3 * 7 + 1.925 * 3 + 0.201 * 5 * 1800} = 2.462 \text{ К} \quad (12)$$

$(T - T_{cp}) = 2.462 \text{ [K]}$, а значит АБ за пол часа должна приблизительно нагреться на 2.462 Кельвина.

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В эксперименте участвовали две АБ, которые разряжались током 30 А в течение получаса. Тепловизором регистрировались их тепловые карты в начале и в конце нагрева. В качестве активной нагрузки для АБ использовался активатор электрохимических источников питания АЕАС-12V производства ООО «Фирма «Алекто-Электроникс» (Россия). На рис. 1 и 2 представлены нагрев АБ №1 и №2 при разряде во время проведения эксперимента.

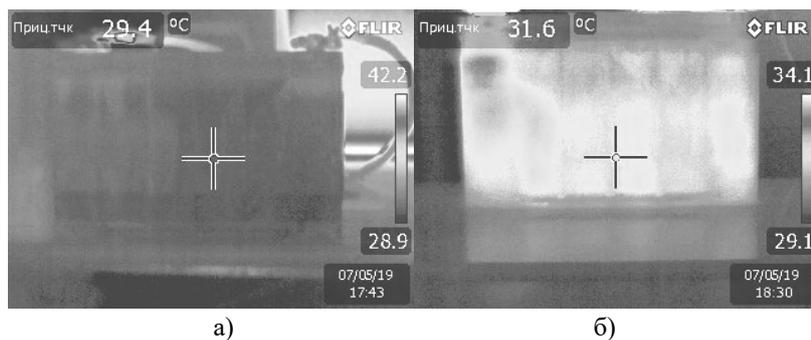


Рис. 1. Нагрев АБ №1, а) начало нагрева, б) конец нагрева

Во время работы выяснилось, что АБ 2 имеет дефекты, поэтому в целях обеспечения безопасности при проведении эксперимента её разряд был прекращен до истечения 30 минут.

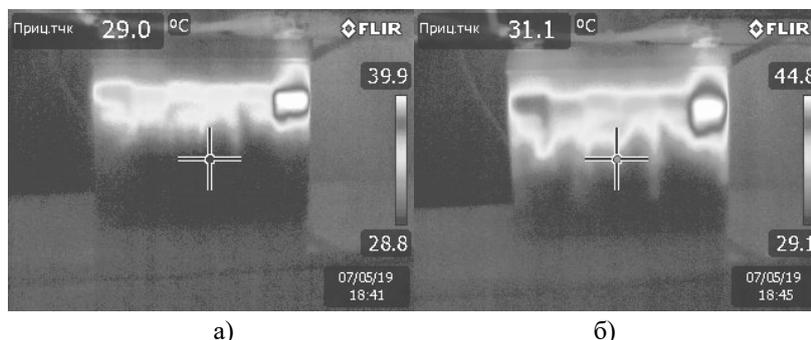


Рис. 2. Нагрев АБ №2, а) начало нагрева, б) конец нагрева

V. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из разницы рис. 1а и 1б видно, что, нагрев АБ №1 произошел чуть менее чем на 2.5 градуса, что с высокой точностью соответствует представленному выше расчетному значению.

У АБ №2 наблюдается ярко выраженное короткое замыкание (КЗ) в шестом элементе. Температура в данной области превышает температуру всей АБ на 15 градусов.

Такую тепловизионную диагностику аккумуляторных батарей следует выполнять во время работы АБ (штатного разряда) или во время контрольных зарядно-разрядных циклов, когда ток аккумуляторной батареи достаточно большой, что способствует выявлению дефектов в их начальной стадии. Например, в процессе эксперимента отчетливо видно, как в начале разряда у АБ №1 первый элемент в области соединения пластин с клеммой нагревается сильнее, чем другие элементы. Это может свидетельствовать о начавшемся разрушении данного участка электрода и увеличении его сопротивления. К концу нагрева температура выравнивается, и мы можем наблюдать уровень электролита. У данной АБ он одинаковый во всех элементах.

В то же время, высокая температурная чувствительность современных тепловизоров позволяет выявлять дефекты АБ и при сравнительно небольших токах во время их постоянного подзаряда, при этом обследование следует выполнять особенно аккуратно и внимательно, сводя к минимуму мешающие факторы т.к. градиенты температурных аномалий, вызванные дефектами АБ, могут составлять десятые доли градуса.

При обследованиях следует обращать внимание на разницу температур отдельных аккумуляторов в батарее. При работе АБ в режиме разряда, температура элемента с коротким замыканием между пластинами, на начальной его стадии, будет выше, чем у исправных элементов.

VI. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе был проведен теоретический расчет уравнения теплового баланса свинцово-кислотной аккумуляторной батареи. Теоретические данные были проверены и подтверждены экспериментально. Исследование показало, что использование тепловизора для контроля состояния аккумуляторных батарей позволяет получить полную и объективную информацию о тепловых процессах, происходящих в аккумуляторе, в частности о наличии КЗ внутри отдельных элементов, неисправности паяных и сварных соединений токоведущих частей, о равномерности токовой отдачи элементов, температуре электролита, зашламлении и т.п.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронов А. Н. Оценка исправности свинцово-кислотной аккумуляторной батареи тепловым методом // Инновационные технологии реновации в машиностроении: сб. трудов междунар. науч.-технич. конф., посвящ. 150-летию факультета «Машиностроительные технологии» и кафедры «Технологии обработки материалов» МГТУ им. Н. Э. Баумана / под общ. ред. В. Ю. Лавриненко. 2019. Московский государственный областной университет, 2019. С. 307–310.
2. Воронов А. Н. Классификация неисправностей свинцово-кислотной аккумуляторной батареи // Труды Госнिति. 2013. Т. 112, № 1. С. 178–180.
3. Neeraj Khera, Shakeb A. Khan, Obaidur Rahman. Valve regulated lead acid battery diagnostic system based on infrared thermal imaging and fuzzy algorithm // International Journal of System Assurance Engineering and Management. 2020. Vol. 11. P. 614–624.

УДК 546.26+547.326+543.2+544.723.212

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОЛИГОМЕРОМ ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

OPTIMIZATION OF THE PROCESS OF OBTAINING A CARBON SORBENT MODIFIED WITH A GLYCOLIC ACID OLIGOMER

М. С. Делягина¹, А. П. Володькин², Л. Г. Пьянова¹

¹Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, г. Омск, Россия

²Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

M. S. Delyagina¹, A. P. Volod'kin², L. G. P'yanova¹

¹Center for New Chemical Technologies IC SB RAS, Institute of Catalysis SB RAS, Omsk, Russia

²Omsk State Technical University, Omsk, Russia

Аннотация. Проведен синтез углеродного сорбента, модифицированного олигомером гликолевой кислоты, с использованием вакуумного ротационного испарителя. Выбраны оптимальные условия процесса модифицирования углеродного сорбента: продолжительность синтеза, температура поликонденсации, расход модификатора. Изучены физико-химические свойства исследуемых углеродных сорбентов, в том числе антиоксидантные.

Ключевые слова: углеродный сорбент, гликолевая кислота, поликонденсация, физико-химические свойства, антиоксидантные свойства.

DOI: 10.25206/2310-4597-2021-1-8-12

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широко ведутся исследования по разработке и синтезу новых сорбентов высокого качества. Известно, что химическое модифицирование позволяет создать широкий спектр эффективных углеродных сорбентов для использования в лечебных целях [1, 2]. Большой интерес представляет получение и применение модифицированных углеродных материалов в качестве антиоксидантов. Химическое модифицирование поверхности углеродных сорбентов приводит к увеличению поверхностных функциональных групп, в результате реакций с которыми происходит нейтрализация активных форм кислорода и хлора [3].

В Центре новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова» Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал) (ЦНХТ ИК СО РАН) разрабатываются методы модифицирования поверхности углеродного сорбента различными веществами биоспецифического действия [4].

Существующие методики синтеза олигомеров гидроксикислот имеют ограничения и недостатки. Синтез олигомеров часто требует наличие катализаторов (металлы и оксиды металлов), данный метод не подходит для получения олигомеров медицинского назначения, так как катализаторы проявляют токсичность. Процесс получения олигомеров гидроксикислот состоит из нескольких стадий: концентрирование растворов кислот, поликонденсация, стадии очистки полученного олигомера, что требует больших затрат энергии. Это приводит к низкому выходу продукта и большим расходам реактивов. Недостатком прямого синтеза олигомеров из раствора гидроксикислот на стадии их концентрирования являются трудность удаления из реакционной массы воды, присутствие которой оказывает негативное влияние на молекулярную массу полимера, существенно снижая ее [5].

В последние годы для получения олигомеров гликолевой кислоты широко применяют вакуумные ротационные испарители различных моделей, что позволяет исключить недостатки процесса. Применение вакуумных ротационных испарителей способствует интенсификации процессов массо- и теплообмена в реакционной среде. Одновременное проведение процесса концентрирования растворов гидроксикислот с поликонденсацией (удаление воды) существенно сокращает продолжительность синтеза. На процесс олигомеризации гидроксикислот оказывает влияние скорость вращения реакционной колбы, что увеличивает выход продукта. Регулирование скорости перемешивания реакционной массы (постепенное уменьшение скорости вращения до минимальной по мере увеличения вязкости реакционной массы) способствует уменьшению продолжительности процесса и снижению расхода реактивов.

II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Цель данной работы – оптимизация процесса получения углеродного сорбента, модифицированного олигомером гликолевой кислоты с использованием вакуумного ротационного испарителя, и исследование его свойств.

III. ТЕОРИЯ

Объект исследования – гранулированный углеродный сорбент (S), характеризующийся мезопористой структурой, удельной поверхностью 350 ± 20 м²/г и преобладающим размером гранул 0,50 мм. В качестве модификатора использована гликолевая кислота (99 мас. %, «MerkSchuchardt OHG», Германия). Она хорошо растворима в воде, вступает в реакцию поликонденсации с образованием биоразлагаемых олиго- и полимеров, обладает антибактериальными и антиоксидантными свойствами [6].

Поликонденсация гликолевой кислоты на углеродном сорбенте проведена на ротационном (роторном) испарителе RV 05 basic 1-B (ИКА, Германия), оснащенный химической вакуумной системой MZ 2C (Vacuubrand, Германия). Процесс модифицирования углеродного сорбента гликолевой кислотой включал две стадии. Первая стадия - пропитка сорбента 25-50 %-ным водным раствором гликолевой кислоты в течение 24 ч. в статических условиях (по влагоемкости). Вторая стадия – проведение поликонденсации при температуре 180-190°C в течение 4 ч. с постепенным снижением скорости вращения колбы с 250 до 50 об/мин. Процесс осушителями в вакууме при 15-20 мм рт.ст.

Количественное определение кислородсодержащих групп на поверхности исследуемых углеродных сорбентов изучали методом Бема. Метод основан на селективной хемосорбции гидроокиси натрия и карбоната натрия, при условии, что фенольные группы с солями натрия не взаимодействуют. Пробу сорбента массой 0,5000 г помещают в коническую колбу объемом 250 мм, добавляют 25 мл водного раствора NaOH. Закрывают

колбу и встряхивают в течение 30 минут. Далее фильтруют суспензию через фильтр «синяя лента». Переносят 5 мл фильтрата в колбу для титрования вместимостью 50 мл. Добавляют 2-3 капли индикатора фенолфталеина и титруют водным раствором соляной кислоты до обесцвечивания раствора. Аналогично проводят холостой опыт и опыт с Na_2CO_3 .

В качестве маркеров активных радикалов кислорода, хлора могут быть использованы пероксид водорода, гипохлорит натрия. В данной работе изучали антиоксидантные свойства углеродных сорбентов по отношению к активным формам хлора, используя гипохлорит натрия. Способность исследуемых образцов углеродного сорбента нейтрализовать активные формы хлора посредством его сорбции исследовали титриметрическим методом. Сущность метода состоит в определении массовой концентрации активного хлора в растворе гипохлорита натрия (ГХ) после контакта с исследуемыми образцами. Свободным активным хлором называют хлор, находящийся в растворе в виде хлорноватистой кислоты и гипохлорит-иона в зависимости от pH среды. Исходная концентрация гипохлорита натрия 40.4 г/л, соотношение сорбент /раствор ГХ = 1/20, время контакта от 15 мин до 24 ч. По полученным данным построили зависимость концентрации активного хлора от времени контакта с углеродными сорбентами.

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

С помощью физико-химических методов анализа исследованы свойства исходного и полученных образцов модифицированного олигомером гликолевой кислоты углеродного сорбента (табл. 1).

При модифицировании углеродного сорбента олигомером гликолевой кислоты на вакуумном ротационном испарителе получен образец с удельной площадью поверхности 53 м²/г и количеством нанесенного модификатора не менее 13 мас. %. Снижение значения удельной площади поверхности модифицированного образца с 205 (до оптимизации синтеза) до 53 м²/г вероятнее всего связано с более равномерным и полным закрытием поверхности углеродного сорбента за счет интенсификации процесса (перемешивание, вакуум).

Оптимизация процесса получения модифицированного углеродного сорбента позволила снизить продолжительность процесса на 3 часа, сократить расход исходного модификатора в два раза (от 50 до 25%-ного водного раствора) и исключить из технологической схемы стадию термообработки образца при 220-230°C.

Содержание кислородсодержащих функциональных групп на поверхности исследуемых образцов углеродных сорбентов представлено в таблице 2.

Установлено, что при модифицировании углеродного сорбента гликолевой кислотой наблюдается увеличение содержания общих функциональных групп на поверхности образцов в 4.3 раза, что подтверждает протекание процесса поликонденсации и закрепление модификатора на поверхности сорбента в виде олигомера.

Исследованы антиоксидантные свойства углеродных сорбентов в модельных условиях. По данным титриметрического метода построена зависимость содержания активного хлора в растворе гипохлорита натрия после контакта с исследуемыми углеродными сорбентами (рис. 1). Показано, что концентрация активного хлора при контакте с исходным углеродным сорбентом (S) в течение 3 ч. снижается от 40.4 до 16.1 г/л, при контакте с углеродным сорбентом, модифицированным олигомером гликолевой кислотой в оптимальных условиях, S-GK-O - от 40.4 до 0.8 г/л.

ТАБЛИЦА 1
УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО СОРБЕНТА
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ

Образец*	Концентрация кислоты, %	Продолжительность синтеза, ч.	Удельная поверхность по адсорбции азота, м ² /г	Количество нанесенного модификатора по данным термического анализа, мас. %
S	-	-	355	-
S-GK	50	31 (пропитка – 24 часа, термообработка 7 часов)	205	11
S-GK-O	25	28 (пропитка – 24 часа, термообработка 4 часа)	53	13

*S – исходный углеродный сорбент; S-GK – модифицированные углеродные сорбенты до оптимизации параметров процесса модифицирования; S-GK-O – модифицированные углеродные сорбенты после оптимизации параметров процесса модифицирования

ТАБЛИЦА 2
СОСТАВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НА ПОВЕРХНОСТИ ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ
УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА

Образец	Общие группы, мг-экв/г	Фенольные группы, мг-экв/г	Карбоксильные группы, мг-экв/г
S	0.075	0.025	0.050
S-GK-O	0.320	0.245	0.075

Более высокая способность модифицированного углеродного сорбента по сравнению с немодифицированным образцом к нейтрализации активных форм хлора на примере гипохлорита натрия может быть объяснена повышенным содержанием поверхностных функциональных кислородсодержащих групп и снижением рН среды (<4.5) за счет нанесенного модификатора (олигомера гликолевой кислоты).

Это создает дополнительные центры адсорбции. При увеличении времени контакта до 16 ч. концентрация активного хлора для исходного сорбента S снижается до 0.5 г/л, для модифицированного сорбента S-GK-O до 0.1 г/л. Известно, что увеличение времени контакта способствует адсорбции активного хлора углеродными материалами [7].

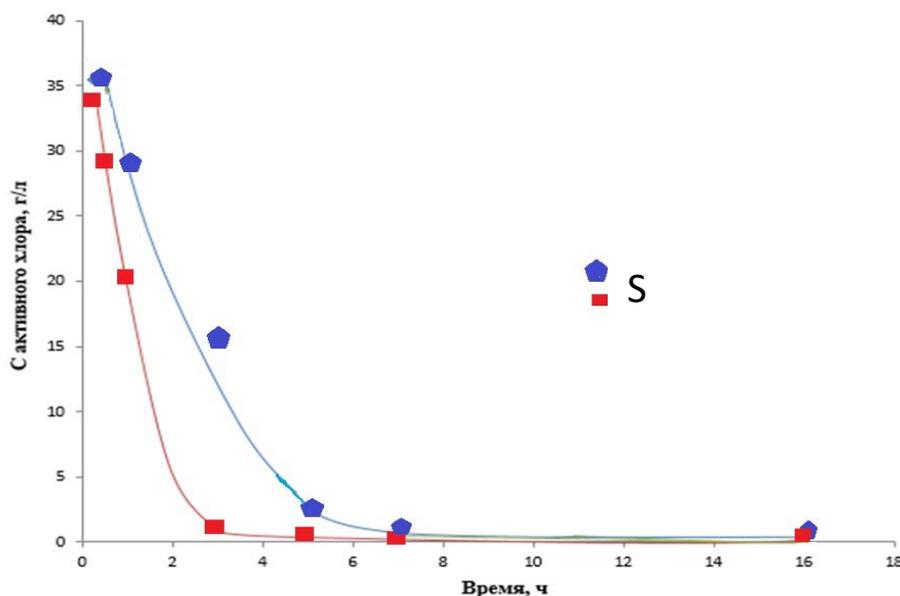


Рис. 1. Зависимость содержания активного хлора от времени контакта с исследуемыми образцами сорбента

V. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ЦНХТ ИК СО РАН оптимизирована методика модифицирования углеродного сорбента олигомером гликолевой кислоты. Разработанный метод синтеза позволяет получить модифицированные углеродные сорбенты, проявляющие биоспецифические свойства, с заданными физико-химическими характеристиками. Процесс получения модифицированных сорбентов включает в себя стадию пропитки раствором гидроксикислоты оптимальной концентрации, поликонденсацию без использования катализаторов с применением вакуумного ротационного испарителя. Продолжительность процесса получения углеродного сорбента, модифицированного олигомером гликолевой кислоты сокращена на 3 часа, снижена температура термообработки до 200°C. Полученные результаты подтверждают эффективность использования вакуумного ротационного испарителя для проведения поликонденсации гликолевой кислоты на углеродном сорбенте. Это позволило сократить продолжительность процесса получения углеродных сорбентов биоспецифического действия, увеличить количество нанесенного модификатора, снизить расход дорогостоящей гликолевой кислоты.

VI. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оптимизация процесса получения углеродного сорбента, модифицированного олигомером гликолевой кислоты, с применением вакуумного ротационного испарителя привела к сокращению продолжительности процесса, снижению расхода модификатора и уменьшению количества стадий при модифицировании. При этом достигаются необходимые физико-химические и биоспецифические (антиоксидантные) свойства полученных углеродных материалов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ. БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890076-8).

Авторы выражают благодарность инженеру ЦНХТ ИК СО РАН Н. В. Антоничевой за выполнение термического анализа образцов углеродного сорбента. Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маянов Е. П., Золкин П. И., Аберяхимов Х. М., Романова О. Г. Углеродные материалы в медицине // Вестник Российской академии естественных наук. 2016. № 2. С. 26–30.
2. Рачковская Л. Н., Попова Т. В., Котлярова А. А. Сорбционные материалы для практического здравоохранения // Евразийский союз ученых. Фармацевтические науки. 2015. № 8 (17). С. 65–67.
3. Kokalari I., Gassino R., Giovannozzi A.M. [et al.] // Free radical biology and medicine. 2019. № 134. P. 165–176.
4. Пянова Л. Г., Лихолобов В. А., Седанова А. В., Дроздецкая М. С. Основы технологических подходов к синтезу модифицированных углеродных сорбентов медицинского и ветеринарного назначения // Российский химический журнал. 2018. Т. 62, № 1–2. С. 160–170.
5. Шкарин А. А., Яркова А. В., Похарукова Ю. Е., Новиков В. Т. Выбор условий для получения олигомеров молочной кислоты // Вестник Томского государственного университета. 2014. № 385. С. 224–226.
6. Кедик С. А. [и др.]. Полимеры для систем доставки лекарственных веществ пролонгированного действия (обзор). Полимеры и сополимеры молочной и гликолевой кислот // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2013. № 2 (3). С. 18–35.
7. Salama R. S., Kiwaan H., Mostafa M. R. Remediating Free Chlorine from Aqueous Solution Using Hydrous Zirconium Oxide Impregnated Carbons // Journal of chemical engineering & process technology. 2016. Vol. 7, is. 3. P. 1–11. DOI: 10.4172/2157-7048.1000296.

УДК 546.26+543.2+544.723.212

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОЛИГОМЕРОМ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

INVESTIGATION OF THE ANTIOXIDANT PROPERTIES OF A CARBON SORBENT MODIFIED WITH A LACTIC ACID OLIGOMER

М. С. Делягина¹, О. О. Спицына², Н. Н. Леонтьева¹

¹Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, г. Омск, Россия

²Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

M. S. Delyagina¹, O. O. Spitsina², N. N. Leont'eva¹

¹Center for New Chemical Technologies IC SB RAS, Institute of Catalysis SB RAS, Omsk, Russia

²Omsk State Technical University, Omsk, Russia

Аннотация. Модифицирован углеродный сорбент олигомером молочной кислоты с применением вакуумной ротационной установки. Определены оптимальные параметры синтеза модифицированного

углеродного сорбента: температура, продолжительность модифицирования. Исследованы основные физико-химические характеристики модифицированных образцов (удельная площадь поверхности, суммарный объем пор, качественный и количественный состав функциональных групп). Антиоксидантные свойства углеродных сорбентов оценивали в модельных условиях на маркерах активных форм кислорода и хлора.

Ключевые слова: углеродный сорбент, модифицирование, молочная кислота, антиоксидантные свойства

DOI: 10.25206/2310-4597-2021-1-12-17

I. ВВЕДЕНИЕ

В условиях воспаления в организме в межклеточной среде накапливается большое количество эндогенных токсичных веществ, в том числе активных форм кислорода и хлора, избыточное количество которых может вызвать состояние окислительного стресса (процесс повреждения клеток в организме в результате окисления). Такие формы образуют свободные радикалы, которые приводят к нарушениям антиоксидантной защиты организма. Поэтому необходимо синтезировать новые лекарственные средства, например, сорбенты с антиоксидантными свойствами.

Углеродные материалы сами по себе обладают антиоксидантными свойствами, за счет своей структуры и присутствия ненасыщенных sp^2 -гибридизованных связей, которые способны улавливать свободные радикалы и выводить их из организма [1]. Однако для усиления антиоксидантных свойств углеродных сорбентов применяют различные модификаторы. Перспективным модификатором является молочная кислота – нетоксична, биосовместима, проявляет антибактериальные, антиоксидантные свойства, образует линейные олиго- и полиэферы, гидролизуемые в биологических средах [2–5]. Молочная кислота замедляет процессы окисления за счёт содержания активных гидроксильных групп.

II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Целью данной работы являлось исследование антиоксидантных свойств углеродного сорбента, модифицированного олигомером молочной кислоты.

Задачи, поставленные в работе:

1. Обосновать выбор объектов исследования – исходного углеродного сорбента и молочной кислоты.
2. Синтезировать образцы углеродного сорбента, модифицированного молочной кислотой, в оптимальных условиях.
3. Исследовать физико-химические свойства модифицированного сорбента и способность «нейтрализовать» действие активных форм кислорода и хлора в модельных условиях.

III. ТЕОРИЯ

В данной работе в качестве исходного сорбента выбран гранулированный углеродный сорбент (CS) с удельной поверхностью 360 ± 20 м²/г, суммарным объемом пор не менее 0,350 см³/г и размером гранул 0,5–0,6 мм. Модификатором углеродного сорбента являлась молочная кислота (80 мас. %, Китай).

Пропитку углеродного сорбента проводили 50%-ным водным раствором молочной кислоты (LA) с исходным соотношением CS/LA 1/1 по массе в статических условиях при комнатной температуре в течение 24 часов с последующей термообработкой сорбента в заданных условиях. Органические растворители и катализаторы, проявляющие токсичность, не использовались в ходе синтеза. Для получения углеродного сорбента, модифицированного молочной кислотой, была использована ротационная установка RV 05 basic 1-B ИКА с химической вакуумной системой MZ 2C Vacuubrand (Германия). Это позволило сократить продолжительность синтеза, интенсифицировать проведение процесса поликонденсации молочной кислоты и исключить промежуточную стадию термообработки модифицированного сорбента. Термообработка углеродного сорбента, пропитанного водным раствором молочной кислоты, включала две стадии. Первая стадия проводилась в вакуумном ротационном испарителе при температуре 130–140°C в течение 2 часов (глубина вакуума составляла 15–20 мм.рт.ст., скорость вращения колбы постепенно снижали от 240 до 40 об/мин каждые 40 минут), вторая стадия – в трубчатой печи в токе азота при температуре 170–180°C.

Свойства полученных образцов модифицированного углеродного сорбента изучали с помощью физико-химических методов анализа.

Текстурные характеристики (удельная площадь поверхности, суммарный объем пор, размер пор) исходного и модифицированного углеродных сорбентов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота при температуре -196°C в среде жидкого азота по существующей методике [6] на анализаторе Gemini 2380 (Micromeritics, США).

Полноту протекания процесса поликонденсации молочной кислоты на углеродном сорбенте и количество нанесенного модификатора (олигомера) определяли методом термического анализа (ТГ-ДТГ-ДТА) на приборе DTG-60H (SHIMADZU, Япония). В ходе анализа определяли температуры выделяющихся тепловых эффектов и массу термораспадающегося при окислении модификатора в ходе программируемого нагрева образца углеродного сорбента [7].

Качественный состав функциональных групп исходного и модифицированного олигомером молочной кислоты углеродных сорбентов определяли ИК спектроскопией. Инфракрасные спектры пропускания регистрировали на спектрометре NICOLET-5700 «Thermo Fisher Scientific». Представленные спектры обрабатывали в программном пакете «ORIGIN» для коррекции базовой линии и сглаживания фона.

Количественное определение кислородсодержащих групп на поверхности углеродных сорбентов исследовано методом Боэма. В основе метода лежит селективная хемосорбция гидроксида натрия и карбоната натрия с кислородсодержащими группами сорбента, при условии, что фенольные группы с солями натрия не взаимодействуют.

Антиоксидантные свойства углеродных сорбентов оценивали в модельных условиях на маркерах активных форм кислорода и хлора – пероксида водорода и гипохлорита натрия соответственно:

– с помощью влияния углеродного сорбента на скорость разложения пероксида водорода и определения количества выделившегося кислорода при разложении пероксида водорода газометрическим методом [8];

– по способности нейтрализации активных форм хлора исследуемыми углеродными сорбентами посредством сорбции гипохлорита натрия. Содержание активного хлора определяли титриметрическим методом [9].

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

ТАБЛИЦА 1
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

Образец	Удельная площадь поверхности $S_{БЭТ}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Суммарный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Объем мезопор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний размер пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Содержание нанесенного модификатора (термический анализ), %
Исходный углеродный сорбент CS	348	0,372	0,352	4,2	-
Модифицированный углеродный сорбент CS-LA	11	0,0507	0,0503	17,9	20,5

ТАБЛИЦА 2
СОДЕРЖАНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

Образец	Общие группы, мг-экв/г	Фенольные группы, мг-экв/г	Карбоксильные группы, мг-экв/г
Исходный углеродный сорбент CS	0,045	0,024	0,020
Модифицированный углеродный сорбент CS-LA	0,085	0,033	0,052

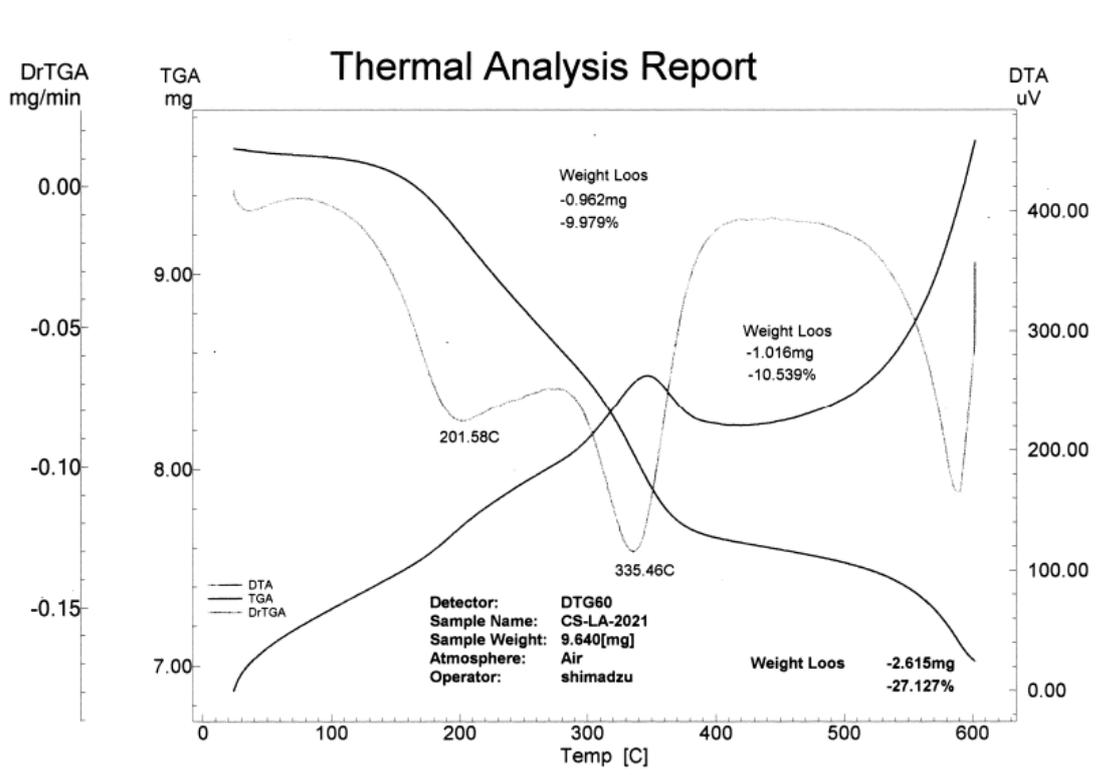


Рис. 1. Термограмма углеродного сорбента, модифицированного олигомером молочной кислоты, с применением вакуумной ротационной установки

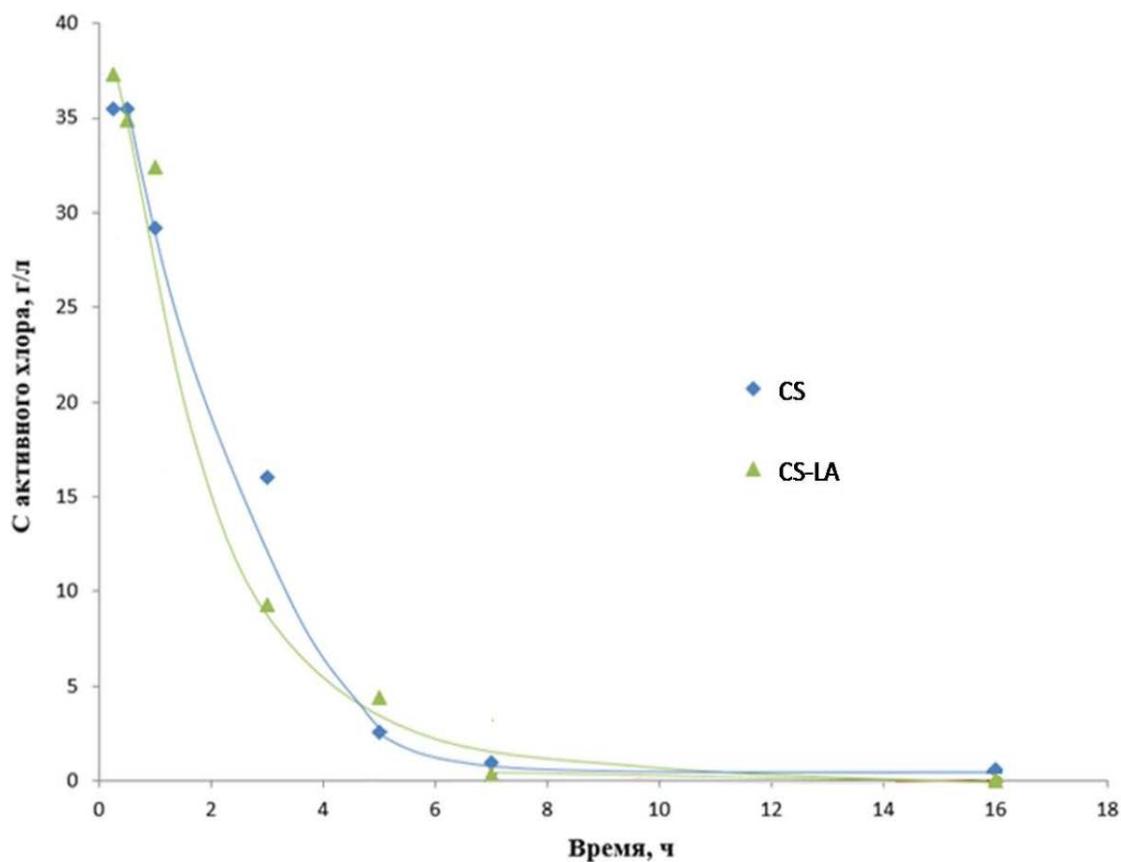


Рис. 2. Зависимость концентрации активного хлора от времени контакта с исходным и модифицированным сорбентами

ТАБЛИЦА 3
 КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА
 И ОБЪЕМ ВЫДЕЛИВШЕГОСЯ КИСЛОРОДА

Исследуемая система	Константа скорости k , мин^{-1}	Объем кислорода, см^3
3% H_2O_2	$6,6 \times 10^{-5}$	0,44
3% $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{SC}$	$2,4 \times 10^{-4}$	2,15
3% $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{SC-LA}$	$1,0 \times 10^{-4}$	1,25

V. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам определения физико-химических свойств исследуемых сорбентов установлены оптимальные условия модифицирования углеродного сорбента молочной кислотой с использованием вакуумной ротационной установки. Определение текстурных характеристик модифицированного углеродного сорбента позволяет оценить свободное пористое пространство сорбента после его модифицирования олигомером молочной кислоты. Установлено, что модифицирование исходного углеродного сорбента олигомером молочной кислоты приводит к значительному снижению текстурных характеристик (табл. 1). В результате модифицирования удельная площадь поверхности исходного образца углеродного сорбента CS уменьшается в 32 раза, суммарный объем пор – в 7 раз, средний размер пор возрастает в 4 раза. Это обусловлено природой и количеством распределенного олигомера молочной кислоты в объеме пор и на поверхности углеродного сорбента в результате проведенной термообработки.

Полнота протекания процесса поликонденсации молочной кислоты на углеродном сорбенте изучена с помощью метода термического анализа. В результате проведения ТГ-ДТГ-ДТА анализа определен температурный интервал окислительной термодеструкции нанесенного олигомера молочной кислоты (200-400°C) и его количество (20,5 мас. %) по соответствующей потере массы образца в данной области (табл. 1, рис. 1). При этом на кривой ДТА для модифицированного образца CS-LA наблюдаем выраженный экзотермический пик в данной температурной области (200-400°C), что согласуется с литературными сведениями о физико-химических свойствах полигидроксикислот [3, 5, 7].

Методом ИК спектроскопии установлены существенные изменения в ИК-спектрах модифицированного образца CS-LA, значительное увеличение интенсивности всех полос поглощения. Формирование олигомера молочной кислоты на углеродном сорбенте в результате процесса поликонденсации приводит к появлению интенсивной полосы поглощения (п.п.) в области 1744-1748 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связи C=O. По сравнению с исходным сорбентом наблюдаем смещение п.п. в более высоковольтную область (от 1728 до 1748 см^{-1}). Также в ИК спектрах модифицированного сорбента присутствуют интенсивные п.п. связей C-O в спиртовых и фенольных фрагментах (область 1000 – 1200 см^{-1}), C-O в эфирных и лактонных структурах (область 1200 – 1250 см^{-1}). В ИК спектре отчетливо проявляется п.п. связи C=C в полиароматических системах (1560-1580 см^{-1}). Наличие п.п. при 1410-1450 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям $-\text{CH}_2-$, которые связаны с атомами кислорода или углерода. Также в ИК спектре регистрируется п.п. при 1364-1380 см^{-1} , относящаяся к деформационным колебаниям связи C-H в структурных фрагментах CH_2- и CH_3 .

С помощью метода Боэма определили содержание кислородсодержащих функциональных групп на поверхности углеродных сорбентов (табл. 2). Наблюдаем заметное увеличение содержания общих групп по сравнению с исходным углеродным сорбентом от 0,045 до 0,085 мг-экв/г, что обусловлено протеканием процесса модифицирования и природой нанесенного модификатора (олигомера молочной кислоты).

Исследованы антиоксидантные свойства исследуемых углеродных сорбентов по отношению к пероксиду водорода (активные формы кислорода) и гипохлориту натрия (активные формы хлора) в модельных условиях. На основе данных, полученных газометрическим методом, рассчитаны константы скорости реакции разложения пероксида водорода на поверхности исследуемых углеродных сорбентов и определено количество выделившегося кислорода в ходе реакции (табл. 3). Установлено, что углеродные сорбенты до и после модифицирования на порядок ускоряют разложение пероксида водорода по сравнению с системой без сорбента, соответственно увеличивая количество кислорода, выделяющегося в ходе реакции. Показано, что чем больше удельная площадь поверхности у сорбента, тем интенсивнее происходит разложение пероксида водорода на нем [10].

По данным, полученным титриметрическим методом, построена зависимость концентрации активного хлора в растворе гипохлорита натрия после контакта с исследуемыми углеродными сорбентами (рис. 2). Установлено, что содержание активного хлора при контакте с исходным сорбентом CS в течение 3 ч. снижается от 40.5 до 16.2 г/л, при контакте с углеродным сорбентом, модифицированным олигомером молочной кислоты CS-LA, - от 40.5 до 9.2 г/л. При увеличении времени контакта до 16 ч. содержание активного хлора снижается до минимальных значений: для исходного сорбента CS - до 0.6 г/л, для модифицированного сорбента CS-LA - до

0.1 г/л. Более высокая способность модифицированного углеродного сорбента к нейтрализации активных форм хлора обусловлена значительным содержанием кислородсодержащих функциональных групп на его поверхности, которые являются дополнительными центрами адсорбции, а также кислой средой ($\text{pH} < 5$), создаваемой за счет нанесенного олигомера молочной кислоты.

VI. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение вакуумной ротационной установки позволило существенно сократить продолжительность процесса поликонденсации молочной кислоты на углеродном сорбенте, уменьшить число стадий термообработки. Комплексом методов изучены физико-химические свойства исходного и модифицированного сорбента (удельная площадь поверхности, суммарный объем пор, качественный и количественный состав функциональных групп). Антиоксидантные свойства углеродных сорбентов оценивали в модельных условиях на маркерах активных форм кислорода и хлора. Показано, что углеродные сорбенты на порядок ускоряют разложение пероксида водорода. Наибольшей активностью при нейтрализации пероксида водорода обладает исходный углеродный сорбент, благодаря высокой удельной площади поверхности. При нейтрализации активной формы хлора – гипохлорита максимальную адсорбционную способность проявляет модифицированный углеродный сорбент, так как содержит большее количество поверхностных функциональных групп, являющихся центрами адсорбции.

Полученные углеродные сорбенты являются перспективными бифункциональными материалами, сочетающими детоксикационные и биоспецифические (антиоксидантные) свойства.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ. БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890076-8).

Авторы выражают благодарность научному сотруднику ЦНХТ ИК СО РАН А. В. Василевич за выполнение термического анализа образцов углеродного сорбента, А. Б. Арбузову – за проведение исследований методом ИК спектроскопии. Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рачковская Л. Н., Летягин А. Ю., Бурмистров В. А. [и др.]. Модифицированные сорбенты для практического здравоохранения // Сибирский научный медицинский журнал. 2015. № 2. С. 47–54.
2. Mogosanu G. D., Grumezescu A. M. Natural and synthetic polymers for wounds and burns dressing // International journal of Pharmaceutics. 2014. Vol. 463. P. 127.
3. Кедик С. А. [и др.]. Полимеры для систем доставки лекарственных веществ пролонгированного действия (обзор). Перспективные синтетические и природные полимеры // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2013. С. 18.
4. Пат. 2655301 Российская Федерация, МПК А 61 К 31/191. Углеродный сорбент с биоспецифическими свойствами и способ его получения / Пьянова Л. Г., Лихолобов В. А., Седанова А. В., Дроздецкая М. С. № 2016136546; заявл. 12.09.2016; опубл. 24.05.2018, Бюл. № 15.
5. Похарукова Ю. Е., Новиков В. Т., Глотова В. Н. Поликонденсация молочной кислоты до олигомера в растворе // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2017. № 1. С. 134–138.
6. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
7. Wang Zhao-Yang [et al.]. Syntheses of poly (lactic acid-co-glycolic acid) serial biodegradable polymer materials via direct melt polycondensation and their characterization // Journal of Applied Polymer Science. 2006. Vol. 99. P. 244–252.
8. Оленин А. Ю. Методы неферментативного определения пероксида водорода и связанных с ним активных форм кислорода // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72, № 3. С. 195–208. DOI: 10.7868/S0044450217030124.
9. Salama R. S., Kiwaan H., Mostafa M. R. Remediating Free Chlorine from Aqueous Solution Using Hydrous Zirconium Oxide Impregnated Carbons // Journal of chemical engineering & process technology. 2016. Vol. 7, Is. 3. P. 1–11. DOI: 10.4172/2157-7048.1000296.
10. Морозов А. Р., Родионов А. И., Каменчук И. Н. Кинетика разложения пероксида водорода в воде // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28, № 5 (154). С. 46–49.

УДК 621.315.55

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ ВЧ-МЭМС ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЕЙ**

**COMPARATIVE CHARACTERISTICS
FOR RF-MEMS SWITCHES**

Н. В. Конухов

Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

N. V. Konukhov

Omsk State Technical University, Omsk, Russia

Аннотация. В статье проведено сравнение характеристик ВЧ-МЭМС переключателей и переключателей на PIN-диодах и полевых транзисторах. Показаны основные конструктивные особенности и принципы работы ВЧ-МЭМС переключателей. Приведены требования к материалам контактной группы, а так же характеристики основных материалов, применяемых в ВЧ-МЭМС переключателях. Выполнен анализ используемых материалов для структурных и жертвенных слоев ВЧ-МЭМС переключателей. Представлены их комбинации и рекомендуемые для данных комбинаций травители для материала жертвенных слоев.

Ключевые слова: МЭМС, ВЧ-МЭМС, переключатели, нитрид титана, золото-рутений, диоксид кремния, нитрид титана, биметаллические контакты.

DOI: 10.25206/2310-4597-2021-1-18-22

I. ВВЕДЕНИЕ

В связи с ростом рабочих частот и мощностей сигналов в современных средствах связи и радиолокации применение классических переключательных СВЧ-компонентов, таких как МОП-транзисторы и PIN-диоды, становится проблематичным в силу ряда причин. Перспективным решением данной проблемы является применение МЭМС-переключателей, которые являются аналогами объемных механических переключателей, но изготовлены по микросистемной технологии. За последние годы их технология изготовления значительно усовершенствовалась. Теперь они имеют достаточную надежность, обеспечивают большое число переключений и становятся перспективными не только для коммерческих, но также и для ответственных применений.

В СВЧ электронной аппаратуре всегда необходимы переключатели, вносящие низкие потери в открытом состоянии, и обеспечивающие высокую изоляцию в закрытом состоянии, с высокой допустимой мощностью сигнала и низкой мощностью управления. Длительный период применения для этих целей электромагнитных реле выявил их основные недостатки, как ограниченный ресурс, большие габариты и высокая стоимость. Перспективным решением стало использование в СВЧ технике в качестве переключателей PIN-диодов и полевых транзисторов. Переключатели на PIN-диодах и полевых транзисторах на основе GaAs имеют ряд преимуществ перед высокочастотными реле, заключающихся в малом весе и габаритах, низкой мощности управления, а так же высокой скорости срабатывания. Однако PIN-диоды вносят в тракт более высокие потери и потому не могут полностью заменить электромеханические переключатели.

Дальнейшие исследования привели к разработке высокочастотных переключателей на основе микроэлектромеханических систем (МЭМС), объединившие некоторые достоинства релейных и полупроводниковых устройств, см. табл. 1 [1]. МЭМС появились в 70-е годы прошлого столетия как датчики температуры, давления, акселерометры, газовые хроматографы и т.д. Изготавливают МЭМС методом локального вытравливания подложки и нанесением проводящих и диэлектрических материалов на образованные конструкции. Первые данные о МЭМС-переключателях, разработанных для СВЧ-приложений, относятся к началу 1990-х годов [2].

Для успешной реализации конструкций МЭМС-переключателей требуются знания в различных областях науки и технологии, таких как: физики, теоретической механики, электродинамики, материаловедения и микроэлектронных технологий.

ТАБЛИЦА 1
ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЕЙ

Параметры	МЭМС переключатель	PIN-диод	Полевой транзистор
Статическое напряжение управления, В	5-80	3-5	3-5
Статический ток управления, мА	0	3-20	0
Динамическая мощность управления, мВт	0,05-0,1	5-100	0,05-0,1
Время переключения, нс	1000-300000	1-100	1-100
Емкость, фФ	1-6	40-80	70-140
Сопротивление, Ом	0,3-2	2-4	4-6
Отношение емкостей вкл./выкл.	20-100	10	-
Предельная частота, ТГц	20-80	1-4	0,5-2
Изоляция на частоте 1-10ГГц	Очень высокая	Высокая	Средняя
Изоляция на частоте 10-40ГГц	Очень высокая	Средняя	Низкая
Изоляция на частоте 160-100ГГц	Высокая	Средняя	Низкая

Важной составляющей данного процесса является правильный выбор материалов для всех элементов составляющих МЭМС-переключателя. В связи с этим целью данной работы является обзор материалов, используемых в конструкциях МЭМС-переключателей.

II. КОНСТРУКЦИЯ ВЧ-МЭМС ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЕЙ

МЭМС-переключатель служит для замыкания или размыкания электрической цепи и имеет, как правило, два фиксированных положения подвижной части. Эти переключатели выполняются по микросистемной технологии. Их подвижная часть называется актюатор и выполняется в виде закрепленного с одной стороны кантилевера (рис. 1а) или закрепленной по краям мембраны (рис. 1б). Чаще всего для управления актюатором используется электростатический (емкостной) привод, однако он может быть также пьезоэлектрическим, электромагнитным или термоэлектрическим [3].

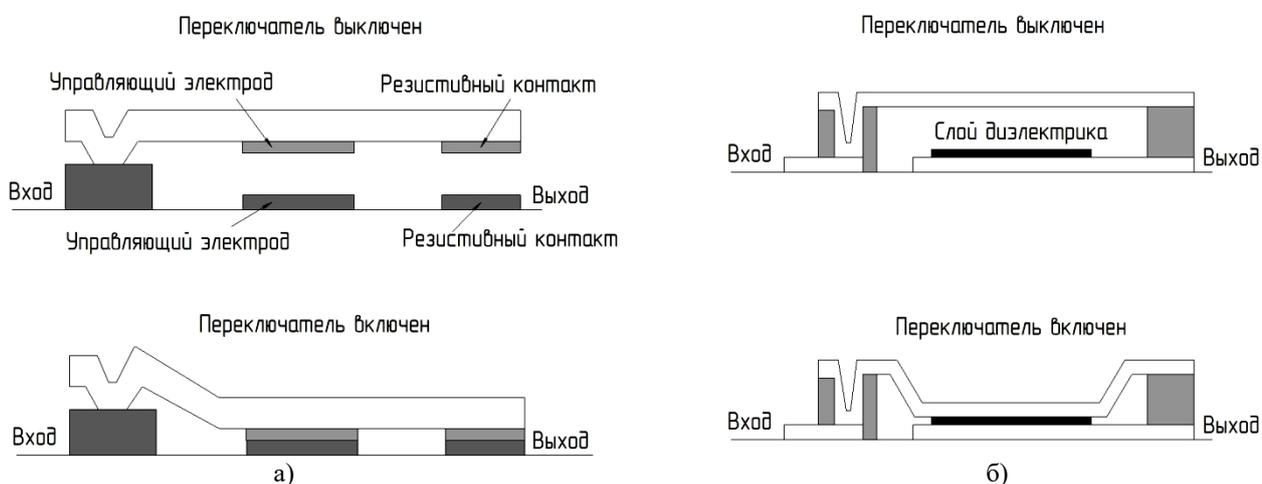


Рис. 1. МЭМС-переключатели:
а) кантилевер с резистивным контактом; б) мембрана с емкостным контактом

Металлический кантилевер находится над коммутируемыми и управляющим электродами, выполненными из металла. На свободном конце кантилевера находится контактный выступ. После подачи напряжения между кантилевером и управляющим электродом, кантилевер притягивается за счет электростатических сил, замыкая коммутируемые электроды. При отключении напряжения кантилевер возвращается в исходное положение. На актюатор с пьезоэлектрическим приводом наносятся управляющие электроды, разделенные слоем пьезоэлектрика. После подачи на них управляющего напряжения происходит изгиб актюатора и срабатывание переключателя. Эти приводы потребляют электрическую мощность только в момент срабатывания. Контакты МЭМС-переключателей бывают двух типов резистивные «металл–металл» и емкостные «металл–диэлектрик–металл».

Для формирования конструкции МЭМС переключателей используются два основных способа: объёмная и поверхностная технология. Объёмная технология подразумевает выборочное удаление кремния для формирования в подложке канавок, мембран, балок, отверстий и других подобных структур. Поверхностная технология формирует конструкцию путем осаждения и последующего травления жертвенных и структурных слоев на поверхности кремния. Данный способ отлично сочетается с базовыми технологическими процессами микроэлектроники, при этом в основном используются те же материалы, что и при изготовлении интегральных схем [4].

III. МАТЕРИАЛЫ ВЧ-МЭМС ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЕЙ

МЭМС-технология может быть реализована с использованием целого ряда различных материалов и технологий производства, выбор которых будет зависеть от создаваемого устройства и сектора, в котором он должен работать. В процессе разработки микросистем, выделяют две группы материалов:

– материалы структурных слоёв, используемых для формирования несущих конструкций и токопроводки.

– материалы жертвенных слоёв, которые используются для формирования объёмных полостей между структурным слоем и подложкой.

Работа МЭМС переключателей осуществляется за счет упругих сил, возникающих в актюаторе. Включение или отключение из электрической цепи осуществляется путем замыкания проводников. Работу подобного МЭМС переключателя можно сравнить с микрореле, где подвижный элемент – это пластинчатая пружина изгиба, а замыкающий контакт является разрывным контактом [5].

К пружинным изгибным элементам предъявляются следующие требования [6]:

- высокий предел упругости;
- высокий предел усталости;
- высокая релаксационная стойкость;
- наличие минимальной вязкости и прочности.

Данные требования, хорошо характеризуют такие параметры, как плотность, модуль Юнга и предел прочности. В таблице 2 и 3 приведены данные характеристики для неорганических материалов и полимеров [7].

ТАБЛИЦА 2
СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Материал	Плотность, ρ (кг / м ³)	Модуль Юнга, E (ГПа)	Предел прочности, σ_f (МПа)	Источник данных
Кремний	2000	160	4000	[7]
Диоксид кремния	2000	73	1000	[7]
Нитрид кремния	3000	323	1000	[7]
Карбид кремния	3000	450	2000	[7]
Арсенид галлия	5320	85.5	Н/Д	[7]
Алмаз	3510	1035	1000	[8]
Кварц	3000	107	1700	[7]

ТАБЛИЦА 3
СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Материал	Плотность, ρ (кг / м ³)	Модуль Юнга, E (ГПа)	Предел прочности, σ_f (МПа)	Источник данных
Полиимиды	1000	8	40	[7]
Поливинилиденфторид	2000	2	50	[7]
Органическое стекло	1000	2	80	[7]

Разрывные контакты используются для частых коммутаций электрических цепей – замыкания, размыкания, переключения. В зависимости от значения коммутируемого тока, меняются нагрузки на разрывные контакты. Они подвергаются трем основным видам износа: эрозии, коррозии, свариванию. Помимо внешних условий на работу и износ контактов влияют и свойства материала. Одним из основных материалов для формирования проводников служит золото, данный материал обладает следующими характеристиками [7]:

- низкое электрическое сопротивление;
- высокая теплопроводность;

- хорошая технологичность, возможность напыления пленок различными методами;
- высокая степень сопротивления окислению;
- устойчивость к абсорбции.

Однако из-за своей пластичности золото обычно имеет гораздо большие силы сцепления между соприкасающимися контактами. Кроме того, контакты, выполненные из золота, не долговечны относительно твердых металлов. Они имеют примерно 10 миллионов циклов срабатывания против 100 миллионов для контактов из материалов более твердой «платиновой группы» [8].

Из-за указанных недостатков чистого золота в последнее время в качестве контактного материала в МЭМС переключателей используют сплавы на его основе. Сплав золото-рутений совмещает в себе лучшие свойства двух материалов. Обладающий высокой твердостью рутений обеспечивает высокую надежность контактной поверхности, а золото - общее низкое контактное сопротивление. Данный сплав увеличивает срок службы контактов в десятки раз по сравнению с контактами из чистого золота. Сплав золото-палладий несколько уступает сплаву золото-рутений. Однако по предварительным данным испытания надежности контактов их этого сплава показывают увеличение числа переключений в 3 раза относительно контактов, изготовленных из золота. Значения контактного сопротивления при этом изменяются примерно от 0.2-1.8 раза [9].

Для контактов, используемых в особых целях, применяют металлы, сплавы и керамику с особыми свойствами. Например, нитрид титана (TiN) является устойчивым к биокоррозии и идеален для биочипов, контактирующих со средами организма. Он характеризуется следующими свойствами:

- низкое удельное электрическое сопротивление;
- высокая химическая инертность;
- высокая температура плавления.

В таблице 4 указаны металлы и сплавы, с основными характеристиками, которые позволяют выбирать материал под необходимые задачи [10].

ТАБЛИЦА 4
СВОЙСТВА КОНТАКТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЭМС-ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЕЙ

Материал	Плотность, ρ (кг / м ³)	Модуль Юнга, E (ГПа)	Предел прочности, σ_f (МПа)	Источник данных
Золото	19,300	70	300	[6]
Никель	8902	193	500	[6]
Алюминий	2700	70	300	[6]
Медь	8960	117	Н/Д	[6]
Платина	21,450	168	Н/Д	[6]
Титан	4506	116	Н/Д	[6]
Серебро	10,490	83	Н/Д	[6]
Палладий	12,023	121	Н/Д	[6]

При выборе материалов структурных слоев МЭМС-переключателей необходимо учитывать, его совместимость с материалами жертвенных слоев. Важно, чтобы структурный слой не был поврежден в процессе травления жертвенного слоя. Основные возможные комбинации жертвенных и структурных слоев приведены в таблице 5 [11].

ТАБЛИЦА 5
ВОЗМОЖНЫЕ КОМБИНАЦИИ МАТЕРИАЛОВ СТРУКТУРНЫХ И ЖЕРТВЕННЫХ СЛОЕВ
В МЭМС- ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЯХ

Материал жертвенного слоя	Материал структурного слоя	Травитель жертвенного слоя
Poly-Si	SiC, SiN	TMAN, KON
Poly-Si	Oxide	TMAN
Polyimide	Al, SiC, SiN, Ti	Травление в плазме кислорода
Oxide	SiC, SiN, Poly-Si, TiN	HF
Oxide	Ti, Al	73% HF
Cu	Ni	H ₂ O ₂ :HAC:H ₂ O
Al	Ni	H ₃ PO ₄ :HAC:HNO ₃
Ni	Cu	HNO ₃
Cu, Ni, Al	Au	HNO ₃

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные данные по используемым в ВЧ-МЭМС материалам и их характеристикам позволяют оценить характеристики данных материалов и сделать оптимальный выбор материалов переключателя при его проектировании. Сравнение характеристик материалов показывает, что среди них нет материала, который обладает неоспоримыми преимуществами. В каждом конкретном случае необходимо на основе представленных данных решать вопрос о выборе материала. При выборе комбинаций материалов структурных и жертвенных слоев необходимо также учитывать особенности контактного материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sugesh M. S, Nataraj B. Design and Modeling of RF MEMS Phase Shifters Using Various Structures of Coplanar Waveguides // International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET). 2015. Vol. 2, Is. 3. 47 p.
2. Gabriel M. Rebeiz, Chirag D. Patel, Sung K. Han, Chih-Hsiang Ko, Kevin M. Ho. J. The Search for a Reliable MEMS Switch? // IEEE Microwave Magazine. 2013. Vol. 14, Is. 1. 126 p.
3. Белоусов А. К., Савченко В. С. Электрические разъемные контакты в радиоэлектронной аппаратуре. М.: Энергия, 1975. 315 с.
4. Arshak A., Arshak, K., Lyons G., Waldron D., Morris D., Korostynska O., Jafer E. Review of the potential of a wireless MEMS microsystem for biomedical applications // Sensor Review. 2005. Vol. 25, no. 4. P. 277–286.
5. Zhang Q., Cicek P. V., Nabki F., El-Gamal M. Thin-film encapsulation technology for above-IC MEMS wafer-level packaging // Electronic Components & Technology Conference. 2014. P. 23–33.
6. Bansal D., Kumar A., Sharma A., Kumar P., Ranga K. Design of novel compact antistiction and low insertion loss RF MEMS switch // Microsyst. Technol. 2014. Vol. 20 (2). P. 337–340.
7. Yazdani M., Payam A. F. A comparative study on material selection of microelectromechanical systems electrostatic actuators using Ashby // VIKOR and TOPSIS. Mater Des. 2015. Vol. 65. P. 328–334.
8. Ермолин Н. А., Жерихин И. П. Надежность электрических машин. Л.: Энергия, 1976. 248 с.
9. Chaudhury A., Pantazis A., Chronis N. An image contrast-based pressure sensor // Sens Actuators A. 2016. Vol. 245. P. 63–67.
10. Ando T., Shikida M., Sato K. Tensile-mode fatigue testing of silicon films as structural materials for MEMS // Sensors Actuators A Phys. 2001. Vol. 93 (1). P. 70–75. DOI:10.1016/S0924-4247(01)00623-9.
11. Jiang L, Cheung R (2009) A review of silicon carbide development in MEMS applications // Int J Comput Mater Sci Surf Eng. 2009. Vol. 2. P. 227–242.

УДК 546.26+547.58 +539.26

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ
МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

**INVESTIGATION OF THE SURFACE OF MODIFIED CARBON SORBENTS
BY X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY**

Н. В. Корниенко¹, Д. Н. Огурцова¹, Н. Н. Леонтьева¹, С. Н. Несов^{2,3}

¹Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, г. Омск, Россия

²Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

³Омский научный центр СО РАН, г. Омск, Россия

N. V. Kornienko¹, D. N. Ogurtsova¹, N. N. Leont'eva¹, S. N. Nesov^{2,3}

Center of New Chemical Technologies BIC, Boreskov Institute of Catalysis BIC, Omsk, Russia

Omsk State Technical University, Omsk, Russia

Omsk Scientific Center SB RAS, Omsk, Russia

Аннотация. Получены образцы углеродных сорбентов, модифицированных 3-фенилпропановой кислотой и глутаминовой кислотой с глицином. Исследована возможность десорбция модификаторов в условиях, моделирующих различные биологические среды (физиологический раствор, растворы моде-

лирующие среду желудка и кишечника). Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучено изменение состояния поверхности углеродного сорбента в процессе модифицирования и после десорбции.

Ключевые слова: углеродный сорбент, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, 3-фенилпропановая кислота, глутаминовая кислота, глицин, модифицирование, десорбция

DOI: 10.25206/2310-4597-2021-1-22-27

I. ВВЕДЕНИЕ

Направление разработки новых материалов для медицины путем модифицирования углеродной поверхности биологически активными веществами не теряет своей актуальности. Функционализация поверхности углеродных материалов осуществляется по нескольким основным направлениям: адсорбция из растворов, иммобилизация или твердофазная полимеризация модификаторов непосредственно на сорбенте. Спектр используемых модификаторов при этом постоянно расширяется. Наряду с широко используемыми биологически активными веществами (белки, аминокислоты, витамины, ферменты, полимеры и т.д.) исследуется возможность модифицирования углеродной поверхности смесью модификаторов, а так же новым классом модификаторов – бактериальными метаболитами (фенилкарбоновые кислоты) [1–5].

Модифицирование углеродных сорбентов смесью аминокислот (глицин, глутаминовая кислота), обладающих широким диапазоном биологических свойств (антибактериальные, антиоксидантные, иммунокорригирующие, противовоспалительные и т.д.), позволит разработать лекарственный препарат комплексного действия. Предполагается, что данный препарат будет выпускаться в виде энтеросорбента для профилактики и лечения желудочно-кишечного тракта. Профилактический или лечебный эффект будет достигаться при постепенном высвобождении модификатора (активного вещества) с поверхности углеродного сорбента [6–11].

Для изучения изменений структурно-химических характеристик поверхности углеродного сорбента после нанесения и десорбции модификаторов применяли метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС. Данный метод позволяет определить с высокой точностью изменения в химическом составе, электронном состоянии элементов поверхности материала при протекании процессов модифицирования и десорбции [12].

II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Цель работы: изучить изменения химической природы поверхности углеродных сорбентов в процессе модифицирования и после десорбции в модельных условиях методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

III. ТЕОРИЯ

В качестве исходного материала использован мезопористый углеродный сорбент, характеризующийся удельной поверхностью 300-400 м²/г и преимущественным размером гранул 0,50 мм. В качестве модификаторов выбраны 3-фенилпропановая кислота (ФПК) (98%, Sigma-Aldrich, Германия) и аминокислоты – глутаминовая кислота и глицин (х.ч. «Омскреактив», Россия).

Модифицирование углеродного материала 3-фенилпропановой кислотой проводили путем адсорбции из водных растворов ФПК с концентрацией 1×10^{-2} М при соотношении масса сорбента/объем раствора ФПК 1/80. Навеску сорбента помещали в коническую колбу, затем добавляли раствор 3-фенилпропановой кислоты и встряхивали в течение 3 часов. Далее раствор сливали, а сорбент сушили при комнатной температуре на воздухе в течение суток. Получен образец УС-ФПК.

Сорбент, модифицированный глутаминовой кислотой и глицином, получали приготовлением раствора аминокислот в эквимольном соотношении (0,005 моль), добавлением навески сорбента при соотношении сорбент/раствор аминокислот 1/5 и кипячением полученной смеси при 190 °С в течении 1.5 ч. Далее раствор сливали, сорбент сушили при комнатной температуре в течение суток, а затем в сушильном шкафу при 105 °С до постоянной массы. Получен образец УС-ГЛ.

Методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Gemini 2380 («Micromeritics», США) определена удельная площадь поверхности по методу БЭТ. Десорбцию в физиологический раствор проводили

в статических условиях при комнатной температуре для соотношения сорбент (г)/ раствор (мл) 1/6 в течении 5 суток (образец УС-ГЛ). Предварительные исследования показали, что при контакте сорбента УС-ФПК с физиологическим раствором десорбции ФПК с модифицированного образца УС-ФПК в течение 30 суток не наблюдается, что объясняется плохой растворимостью кислоты в водных растворах в нейтральной среде (рН 6-7). Поэтому десорбционные исследования для образца УС-ФПК проводили в условиях, моделирующих среду желудочно-кишечного тракта: среда желудка (рН=1,7) моделировалась использованием 0,02Н раствора HCl и среда кишечника (рН=8,5) моделировалась использованием 0,0025 Н раствора NaHCO₃. Десорбцию исследовали в статических условиях при соотношении сорбент/раствор 1/5 при температуре 36±2 °С в течении 48 ч. для образца УС-ФПК. Химию поверхности изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС с использованием установки Surface Science Center (Riber).

рН растворов до и после контакта с исследуемыми сорбентами изучали на рН-метре Sartorius PP-20 (Sartorius AG, Германия).

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Синтезированы образцы углеродного сорбента, модифицированного 3-фенилпропановой кислотой (УС-ФПК) и глутаминовой кислотой с глицином (УС-ГЛ). Получены образцы после исследования десорбции в физиологическом растворе (УС-ГЛ-Д) для образца УС-ГЛ, а также для углеродного сорбента УС-ФПК получены образцы УС-ФПК-Д-1 (рН=1,7) и УС-ФПК-Д-2 (рН=8,5). Методом РФЭС изучен количественный элементный состав поверхности исходного, модифицированных образцов и образцов после проведения процесса десорбции.

V. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены данные удельной площади поверхности исходного и модифицированного образцов.

ТАБЛИЦА 1
УДЕЛЬНАЯ ПЛОЩАДЬ ПОВЕРХНОСТИ ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ

Удельная площадь поверхности, м ² /г	Наименование образцов					
	до модифицирования	после модифицирования			после десорбции	
	УС	УС-ФПК	УС-ГЛ	УС-ГЛ-Д	УС-ФПК-Д-1	УС-ФПК-Д-2
	345	45	142	254	70	65

В процессе модифицирования наблюдается снижение удельной площади поверхности в 7,7 раза для образца, модифицированного ФПК и в 2,4 раза для образца, модифицированного глутаминовой кислотой с глицином.

Изучена зависимость рН физиологического раствора во времени при контакте с модифицированным углеродным сорбентом УС-ГЛ в течение 120 часов (табл. 2).

Установлено, что в течение часа при контакте образца УС-ГЛ с 0,9% физиологическим раствором хлорида натрия происходит резкое снижение рН с 6,5 до 3,1. Удельная площадь поверхности образца после десорбции в физиологическом растворе в течение 5 суток составила 254 м²/г (в 1,8 раза больше по сравнению с модифицированным образцом), что подтверждает протекание процесса миграции модификатора с углеродной поверхности.

ТАБЛИЦА 2
ЗНАЧЕНИЕ рН ОБРАЗЦА УС-ГЛ В ПРОЦЕССЕ ДЕСОРБЦИИ

Образец	Значение рН, ед.						
	Исходное значение физиологического раствора	1 ч	2 ч	6 ч	24 ч	48 ч	120 ч
УС-ГЛ-Д	6,53	3,07	3,06	3,09	3,17	3,22	3,26

Исследование десорбции ФПК с поверхности модифицированного образца УС-ФПК при различных значениях рН, моделирующих среду желудка и кишечника, показало миграцию ФПК в течение 48 ч. (рис. 1).

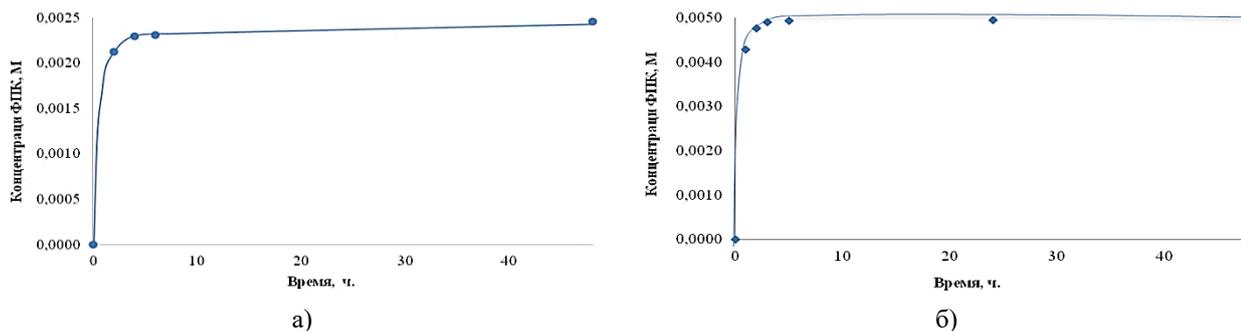


Рис. 1. Десорбция ФПК с поверхности модифицированного образца при pH=1,7 (а) и pH=8,5 (б)

В кислой среде наблюдается незначительная миграция модификатора в раствор, концентрация ФПК при этом составляет 0,0025 М, pH при этом увеличивается с 1,7 до 1,9 ед. В щелочной среде десорбируется большее количество ФПК, чем в кислой: концентрация ФПК после 48 ч. составляет 0,0050 М. Значение pH при этом снижается с 8,5 до 4,8 ед.

Полученные результаты исследования можно объяснить электростатическими взаимодействиями, которые протекают в растворе в системе «сорбент-модификатор» при изменении pH. Согласно проведенным ранее исследованиям известно, что точка нулевого заряда углеродного сорбента имеет значение 7,4 ($pH_{тнз}=7,4$). При pH=1,7 молекулы ФПК нейтральны ($pK_{a(ФПК)}=4,7$), а поверхность сорбента имеет положительный заряд. В этом случае процесс адсорбции преобладает за счет дисперсионного взаимодействия между молекулами модификатора и функциональными группами на поверхности сорбента. В том числе, кислая среда способствует большей растворимости кислоты. При pH=8,5 молекулы ФПК и поверхность углеродного сорбента заряжены отрицательно, в данной системе происходит электростатическое отталкивание молекул адсорбата от углеродной поверхности. Соответственно, равновесие в щелочной среде будет смещаться в сторону десорбции модификатора с углеродной поверхности [13–15].

Химию поверхности модифицированных образцов и сорбентов после десорбции изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС. На рис. 2 представлены обзорные РФЭС спектры образцов, измеренные в диапазоне энергий связи 1050-0 эВ. Во всех спектрах наблюдаются фотоэлектронные линии углерода (C1s, энергия связи ~284.5 эВ) и кислорода (O1s, энергия связи ~532 эВ), а также линия перехода кислорода (O KLL энергия связи ~970 эВ). В спектре модифицированного образца УС-ГЛ (рис. 2, кривая 3) наблюдается также линия азота (N1s, энергия связи ~400 эВ). Наличие слабоинтенсивного максимума на энергии связи ~400 эВ в спектре образца после десорбции позволяет предположить наличие азота в следовых количествах (рис. 2, кривая 3). Линий других элементов в спектрах не наблюдается, что свидетельствует о чистоте образцов.

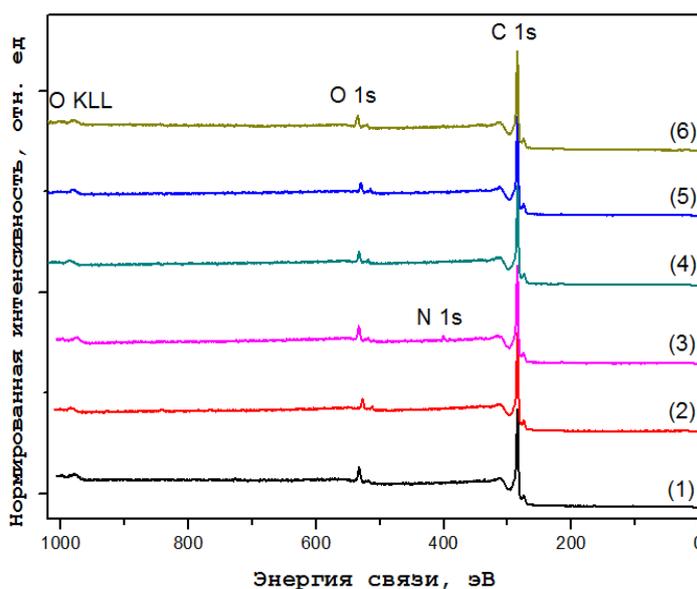


Рис. 2. Обзорные РФЭС спектры образцов: (1) – УС; (2) – УС-ФПК; (3) – УС-ГЛ; (4) – УС-ФПК-Д-2; (5) – УС-ФПК-Д-1; (6) – УС-ГЛ-Д

Результаты количественного элементного анализа, проведенного по обзорным РФЭС спектрам с применением метода коэффициентов элементной чувствительности для исследуемых образцов представлены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3
СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦОВ ПО ДАННЫМ РФЭС

Образец	Концентрация, ат.%		
	[C]	[O]	[N]
УС	93.5	6.5	-
УС-ФПК	95.8	4.2	-
УС-ФПК-Д-1	96.5	3.5	-
УС-ФПК-Д-2	96.4	3.6	-
УС-ГЛ	92.3	5.7	2.0
УС-ГЛ-Д	94.7	5.3	>0.1

В процессе модифицирования углеродного сорбента наблюдается снижение количества кислорода в поверхностном слое с 6,5 % ат. до 4,2. % ат. для образца, модифицированного ФПК и 5,7 % ат. для образца, модифицированного глутаминовой кислотой с глицином. Это может быть связано с количественным перераспределением элементного состава в образце, так как в составе фенилпропановой кислоты ($C_9H_{10}O_2$) атомов кислорода относительно невысокое содержание [16].

Появление в составе образца УС-ГЛ азота связано с тем, что данный элемент присутствует в составе глутаминовой кислоты ($C_5H_9NO_4$) и глицина ($C_2H_5NO_2$), выбранных в качестве модификаторов.

Для образцов после десорбции содержание кислорода сопоставимо с исходным и модифицированными образцами. Это может быть обусловлено достаточно полной десорбцией нанесенных модификаторов с поверхности углеродного сорбента.

Таким образом, методом РФЭС изучено влияние процессов модифицирования и десорбции на химию поверхности исследуемых образцов, выраженное в перераспределении углерода и кислорода. Наблюдается повышение степени упорядоченности структуры поверхности после десорбции. В результате проведения различных вариантов десорбции содержание углерода возрастает, а кислорода снижается. Полученные данные указывают при этом, что состояние углерода на поверхности образцов после десорбции отличается от его состояния на поверхности исходного углеродного сорбента.

Для проведения окончательных выводов требуется проведение дополнительных исследований. Но на данном этапе можно сделать следующие предположения: модифицирование углеродной поверхности происходит с образованием химических связей между модификатором и углеродной поверхностью, но в результате проведения исследований по десорбции модифицирующих веществ в кислой и щелочной средах, происходит не только удаление модификаторов с поверхности, но и изменение химии поверхности самого углеродного сорбента в результате протекания реакций гидролиза в созданных условиях. Вследствие чего происходит перераспределение элементного состава и изменение структуры материала.

VI. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены образцы углеродного сорбента, модифицированные 3-фенилпропановой кислотой и глутаминовой кислотой с глицином. Установлено, что в процессе модифицирования снижается значение удельной площади поверхности модифицированных образцов в 7,7 раза для образца УС-ФПК и в 2,4 раза для образца УС-ГЛ. Результаты исследований показали, что модифицированные сорбенты являются перспективными материалами для применения их в качестве энтеросорбентов. При этом наблюдается постепенная миграция (десорбция) модификаторов в модельные среды. Для образца УС-ФПК более полно десорбция протекает в щелочной среде pH=8,5 (в условиях моделирующих среду кишечника). Десорбция модификатора с поверхности об-

разца УС-ГЛ в физиологический раствор протекает в течение 5 суток и подтверждается увеличением удельной площади поверхности в сравнении с модифицированным образцом.

Методом РФЭС изучено влияние процессов модифицирования и десорбции на химию поверхности исследуемых образцов, выраженное в перераспределении углерода и кислорода. Наблюдается повышение степени упорядоченности структуры поверхности в процессе десорбции. В результате проведения различных вариантов десорбции содержание углерода возрастает, а кислорода снижается. Полученные данные указывают при этом, что состояние углерода на поверхности образцов после десорбции отличается от его состояния на поверхности исходного углеродного сорбента.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ. БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890076-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sonawane M. D., Nimse S. B. Surface modification chemistries of materials used in diagnostic platforms with biomolecules // *J. Chem.* 2016. Vol. 2016. Pp. 1–19.
2. Rehman A., Park M., Park S. J. Current progress on the surface chemical modification of carbonaceous materials // *Coatings.* 2019. Vol. 9. Pp. 103–125.
3. Bardhan N. M. 30 years of advances in functionalization of carbon nanomaterials for biomedical applications: A practical review // *J. Mater. Res.* 2017. Vol. 32. Pp.107–127.
4. Mallakpour S., Soltanian S. Surface functionalization of carbon nanotubes: Fabrication and applications // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. Pp. 109916–109935.
5. Liang C., Li Z., Dai S. Mesoporous carbon materials: Synthesis and modification // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. Vol. 47. Pp. 3696–3717.
6. Fox S., Dalai P., Lambert J. F., Strasdeit H. Hypercondensation of an amino acid: Synthesis and characterization of a black glycine polymer // *Eur. J. Chem.* 2015. Vol. 21. Pp. 8897–8904.
7. Wang C., Yang G., Jiang Y. Structure and property of multiple amino acids assembled on the surface of a CNT // *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* 2017. Vol. 85. Pp. 7–12.
8. Ogunleye A. [et al.]. Poly- γ -glutamic acid: Production, properties and applications // *Microbiology.* 2015. Vol. 161. Pp.1–17.
9. Belokrylov G. A., Popova O. Y., Sorochinskaya E.I. Immuno-, phagocytosis-modulating and antitoxic properties of dipeptides are defined by the activity of their constituent amino acids // *Int. J. Immunopharmacol.* 1999. Vol. 21. Pp. 879–883.
10. Heleno S.A. [et al.]. Bioactivity of phenolic acids: Metabolites versus parent compounds: A review // *Food Chem.* 2015. Vol. 173. Pp. 501–513.
11. Cueva C. [et al.]. Antimicrobial activity of phenolic acids against commensal, probiotic and pathogenic bacteria // *Res. Microbiol.* 2010. Vol. 161. P. 372–382.
12. Пьянова Л. Г. [и др.]. Изучение десорбции поли-N-винилпирролидона с поверхности гранулированного углеродного сорбента методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии // *Журнал прикладной химии.* 2019. Т. 92, № 7. С. 869–874.
13. Likhobolov V. A. [et al.]. Composition and properties of functional groups on surface of carbon sorbents modified by aminocaproic acid // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2011. Vol. 47. Pp. 181–190.
14. Guedidi H. [et al.]. Adsorption of ibuprofen from aqueous solution on chemically surface-modified activated carbon cloths // *Arab. J. Chem.* 2017. Vol. 10. Pp. 3584–3594.
15. Попов А. Ю. [и др.]. Синтез и адсорбционные свойства сорбентов ограниченного доступа на базе сверхсшитого полистирола // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2017. Т. 17, № 2. С. 183–190.
16. Eleftheriadis G. K. [et al.]. Evaluation of mesoporous carbon aerogels as carriers of the non-steroidal anti-inflammatory drug ibuprofen // *Int. J. Pharm.* 2016. Vol. 515(1–2). Pp. 262–270.

ИССЛЕДОВАНИЕ АВТОГЕНЕРАТОРОВ С АКУСТОЭЛЕКТРОНЫМИ РАДИОКОМПОНЕНТАМИ

RESEARCH OF AUTOGENERATORS WITH ACOUSTO-ELECTRONIC RADIO COMPONENTS

С. Г. Кремнева, Р. Г. Сатдаров, И. В. Никонов
Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

S. G. Kremneva, R. G. Satdarov, I. V. Nikonov
Omsk State Technical University, Omsk, Russia

Аннотация. В работе рассмотрены принципы генераторов с устройствами на поверхностных акустических волнах. Приведены результаты исследований. Проведенные исследования подтверждают перспективность построения генераторов с такими акустоэлектронными компонентами и их применения в радиотехнических устройствах для систем связи.

Ключевые слова: генераторы, поверхностные акустические волны.

DOI: 10.25206/2310-4597-2021-1-28-30

I. ВВЕДЕНИЕ

При проектировании современных радиотехнических устройств для систем связи коротковолнового и ультракоротковолнового диапазонов частот, в ряде случаев стали разрабатывать и применять новые функциональные узлы: генераторы гармонических колебаний с акустоэлектронными радиокомпонентами на поверхностных акустических волнах (ПАВ). Достоинства таких генераторов, использующих сравнительно новые физические принципы, описаны в большом количестве публикаций, например, в [1, 2]. Кроме применения ПАВ-генераторов в системах связи, такие генераторы могут найти применение в качестве контактных и бесконтактных датчиков физических величин и как формирователи специальных сигналов («блокираторы», «глушилки»).

Часть проблем, возникающих при разработке таких (новых) генераторов, уже частично решена, но многие важные задачи схемотехнического проектирования ПАВ-генераторов все еще находятся в стадии программных и экспериментальных исследований (улучшение температурной стабильности и кратковременной стабильности частоты колебаний, расширение полосы диапазонной частотной перестройки). В данной работе рассматриваются некоторые вопросы схемотехнического моделирования с целью улучшения спектральных характеристик ПАВ-генераторов. Приведены результаты экспериментальных исследований спектральных характеристик.

II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Электрическая схема ПАВ-генератора с устройством на поверхностных акустических волнах – это традиционное усилительное радиотехническое устройство с частотно-избирательной положительной обратной связью, образующее автогенератор. Частота колебаний может перестраиваться или подстраиваться в небольших пределах с помощью фазовращателя. При узкополосной цепи обратной связи форма выходного сигнала близка к гармонической. Выходной сигнал обычно передается в нагрузку через дополнительный выходной (буферный) усилитель. На рис. 1 приведена схема электрическая структурная генератора (без выходного усилителя).



Рис. 1

Акустоэлектронными радиокомпонентами для цепей положительной обратной связи автогенератора могут быть резонаторы на поверхностных акустических волнах (одновходовые, двухвходовые, с параллельными каналами и с акустической связью между каналами), или же – ПАВ-линии задержки с различной топологией встречно-штыревых преобразователей.

Усилительные устройства собственно автогенератора на ПАВ – это, в большинстве случаев, двухкаскадные усилители на биполярных или униполярных транзисторах или усилители по каскадной схеме. Дополнительно, как правило, предусматривается выходной (буферный) усилитель.

При применении в цепи обратной связи автогенератора ПАВ-резонатора или малоапертурной ПАВ-линии задержки (с большими входными проводимостями), оптимальным для такого варианта является каскадное соединение усилителей типа «общая база» - «общий коллектор». ПАВ-устройство в этом случае включается между выходом схемы «общий коллектор» и входом схемы «общая база», что позволяет обеспечить согласование усилителей и акустоэлектронного устройства. При этом также обеспечивается практически минимальная спектральная плотность мощности фазовых шумов при разных отстройках от средней частоты колебаний генератора.

В дальнейшем будут приведены результаты исследования спектральной плотности фазовых шумов ПАВ-генератора с резонатором, по схеме «общая база» - «общий коллектор» с фазовращателем.

III. ТЕОРИЯ. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

При моделировании схемы, ее последующей оптимизации и корректировке, и разработке реального устройства могут быть выбраны различные варианты выполнения отдельных этапов работ.

Вариант 1. Формулирование требований к ПАВ-генератору; выбор типа акустоэлектронного устройства (резонатор, линия задержки); моделирование топологии встречно-штыревых преобразователей (ВШП) ПАВ-устройства; моделирование эквивалентной схемы ПАВ-устройства; выбор варианта реализации схемы генератора; выбор активных радиоэлементов; моделирование эквивалентной схемы генератора; корректировка (при необходимости) топологии акустоэлектронного устройства, схемы генератора, радиоэлементов (повторные итерации).

Вариант 2. Формулирование требований к ПАВ-генератору; моделирование эквивалентной схемы примененного ПАВ-устройства; выбор варианта реализации схемы генератора; выбор активных радиоэлементов; моделирование эквивалентной схемы генератора; корректировка (при необходимости) схемы генератора, радиоэлементов.

Первый вариант моделирования целесообразно применять разработок, которые в последующем планируется выпускать серийно. Второй вариант – при различных исследованиях (при схемотехническом моделировании с последующими экспериментальными исследованиями характеристик).

В данной работе проведено моделирование ПАВ-генератора с резонатором по схеме «общая база» - «общий коллектор», с управляемым фазовращателем. Методика моделирования была аналогична примененной ранее [2]. Схема электрическая принципиальная и транзисторы выбраны аналогичными тем, которые были применены при исследованиях в [2] – для сравнения результатов исследований спектральных характеристик генераторов. Эквивалентные параметры ПАВ-резонатора: $Q \approx 12250$; $R_p \approx 8 \text{ Ом}$; $L_p \approx 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ Гн}$; $C_p \approx 0,35 \cdot 10^{-14} \text{ Ф}$; $C_0 \approx 12 \text{ пФ}$ (частота акустического синхронизма 450 МГц). Транзисторы в схеме типа BFR949T. Параметры высокочастотных варикапов 2AB151A5, для управляемого фазовращателя: $Q = 50$ на частоте 1 ГГц; $Q = 1000$ на частоте 50 МГц; пределы изменения емкости 1,5-25 пФ. Варикапы были выбраны, учитывая частоту генерации около 450 МГц.

Моделирование проводилось в программной среде «genesys». В таблице 1 приведены результаты исследования фазовых шумов схемы ПАВ-генератора без фазовращателя (вторая строка таблицы) и с управляемым фазовращателем (третья строка таблицы).

ТАБЛИЦА 1
СПЕКТРАЛЬНАЯ ПЛОТНОСТЬ ФАЗОВЫХ ШУМОВ

Частотная отстройка, Гц	100	1000	10000	100000
S _ψ , дБ/Гц (без фазовращателя)	-105	-140	-160	-170
S _ψ , дБ/Гц (с фазовращателем)	-103	-138	-159	-170

Из данных, приведенных в таблице следует, что при выборе для управляемого фазовращателя высокочастотных варикапов и оптимизации схемы с учетом согласования сопротивлений отдельных функциональных узлов, увеличение фазовых шумов в спектре выходного сигнала ПАВ-генератора незначительное (было не более 2 дБ/Гц). Подобные ПАВ-генераторы можно применять в качестве источников опорной частоты с небольшой частотной подстройкой (при улучшении термостабильности). Результаты моделирования не противоречат исследованиям, приведенным в [2].

IV. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты удовлетворяют требованиям, предъявляемым к проектированию современной радиоаппаратуры. Из данных, приведенных в таблице следует, что при правильном выборе высокочастотных варикапов для цепи управления и оптимизации схемы с учетом согласования сопротивлений отдельных функциональных узлов, увеличение фазовых шумов в спектре выходного сигнала ПАВ-генератора незначительное.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жуков С. А., Никонова, Г. С., Никонов И. В. Дискретно-перестраиваемые генераторы с устройствами на ПАВ // Россия молодая: передовые технологии – в промышленность. 2017. № 1. С. 222–226.
2. Никонов Г. С., Никонов И. В. Минимизация фазовых шумов ПАВ генератора за счет системного проектирования // Известия высших учебных заведений. Физика. 2015. Т. 58, № 8-2, С. 114–117.

УДК 621.746

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА И РАЗМЕРА ГРАФИТОВЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНОГО ЧУГУНА

INFLUENCE OF THE NUMBER AND SIZE OF GRAPHITE INCLUSIONS ON THE STRENGTH PROPERTIES OF CAST IRON

А. А. Лазарев¹, Е. А. Шибеев²

¹АО «Омский завод транспортного машиностроения», г. Омск, Россия

²Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

A. A. Lazarev¹, E. A. Shibehev²

¹Joint Stock Company Omsk Transport Engineering Plant, Omsk, Russia

²Omsk State Technical University, Omsk, Russia

Аннотация. Рассмотрено влияние размера и количества графитовых включений на прочностные свойства высокопрочного чугуна. Установлено, что размер и количество включений шаровидного графита в высокопрочном чугуне влияет на временное сопротивление при растяжении. Показано, что при одинаковом объеме свободного графита временное сопротивление при растяжении при крупнодисперсной фазе в 1,4 раза больше, чем при мелкодисперсной фазе.

Ключевые слова: высокопрочный чугун; шаровидный графит; временное сопротивление при растяжении

DOI: 10.25206/2310-4597-2021-1-30-35

I. ВВЕДЕНИЕ

В статье [1] была поднята тема зарождения и роста компактного шаровидного графита, влияющего на прочностные характеристики материала. Видно, что скорость охлаждения равна самой большой на стадии I для любого данного химического состава, что обеспечивает необходимые условия для осаждения примесей кристаллического графита. На стадии II графит имеет объемный рост за счет контакта с жидким металлом и диффузии атомов углерода в жидкой фазе. В процессе кристаллизации жидкость, аустенит и графит будут сосуще-

ствовать в матрице на стадии III, с одновременным ростом первичного кристаллического графита, в системе присутствует первичный аустенит и эвтектический аустенит, что можно наблюдать в микроструктуре закаленного образца.

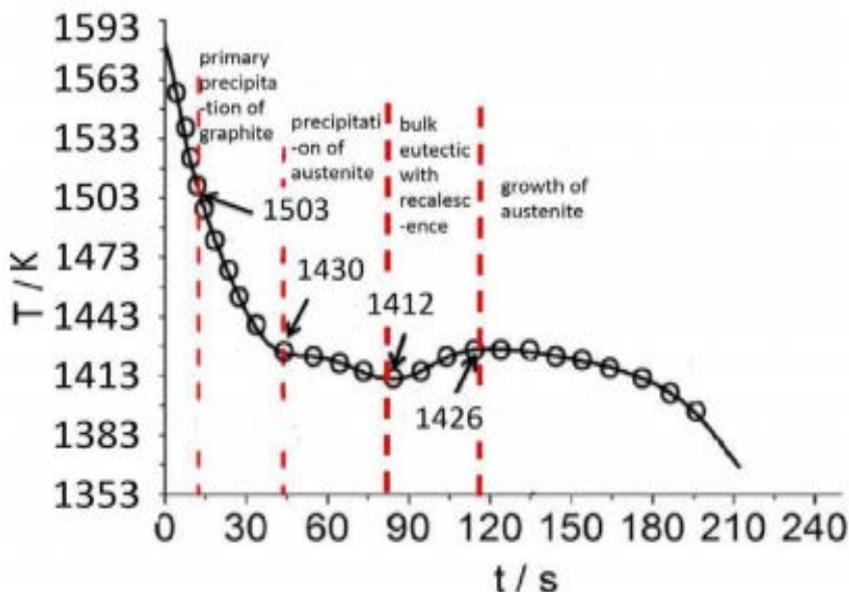


Рис. 1. Температурно-временная зависимость чугуна с компактным графитом во время кристаллизации

II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Необходимо путем времени выдержки перед заливкой и минимальным легированием получить прочностные характеристики согласно ГОСТ 7293-85. Испытать полученные образцы на предел прочности, на изгиб. Показать, что (при всех прочих равных условиях) размер и количество графитовых включений влияет на прочностные свойства (временное сопротивление на разрыв).

III. ТЕОРИЯ

Механические свойства, как показано в [2], указывают, что с возрастанием марки высокопрочного чугуна от ВЧ-35 до ВЧ-100 временное сопротивление при растяжении увеличивается. Цифровое обозначение в марке обозначает его временное сопротивление при растяжении. Для получения результатов на прочностные свойства предусмотрено испытание на растяжение, для определения соответствия марки высокопрочного чугуна по требованиям стандарта.

Наиболее важным для получения высокой марки чугуна с шаровидным графитом и его механическими свойствами является получение графита правильной формы. Правильная шаровидная форма графита зависит от ряда факторов (состава сплава, условия модифицирования, шихтовые материалы и т.д.), но в первую очередь она связана с содержанием остаточного Mg, Ce или других сфероидизаторов. Также известны другие элементы, для повышения марки чугуна, добавляемые в расплав помимо Mg, Ce, такие как Ca, Y, Nd, Pr и другие РЗМ [3, с. 98]. Установлено, что такие включения как Pb, Bi, Sb, As, Ti, Sn, Al, S являются демодификаторами, которые препятствуют получению шаровидного графита их содержание не должно превышать количество, которое указано в стандарте. Влияние демодификаторов частично или полностью можно устранить с помощью добавления ремодификаторов, таких как Ce или другие РЗМ [4, с. 153].

ГОСТ 7293-85 «Чугун с шаровидным графитом для отливок» и ГОСТ 3443-87 «Отливки из чугуна с различной формой графита» регламентируют требования к размеру и количеству графитовых включений в высокопрочном чугуне.

Прочностные характеристики на временное сопротивление описываются формулой [5]:

$$\sigma = \frac{P}{F},$$

где P – максимальная нагрузка, предшествующая разрушению, кгс (Н);

F – рабочая площадь поперечного сечения образца, мм^2 , где $F = F_{\text{обр}} - F_{\text{Г}}$,

$F_{\text{обр}}$ – площадь поперечного сечения образца мм^2 ,

$F_{\text{Г}}$ – площадь поперечного сечения графитовых включений, мм^2 .

Временное сопротивление на растяжение характеризует несущую способность материала, его прочность, предшествующую разрушению.

В высокопрочном чугуна с шаровидным графитом сечение образца, есть сечение образца за вычетом пустот, коими является шаровидный графит, который не обладает прочностными характеристиками.

Исходя из формулы объема шара, мы можем показать на графике (рис. 1) зависимость суммарной площади сечения шаровидных тел от их диаметра при постоянном объеме принятом 0.0245 мм^2 .

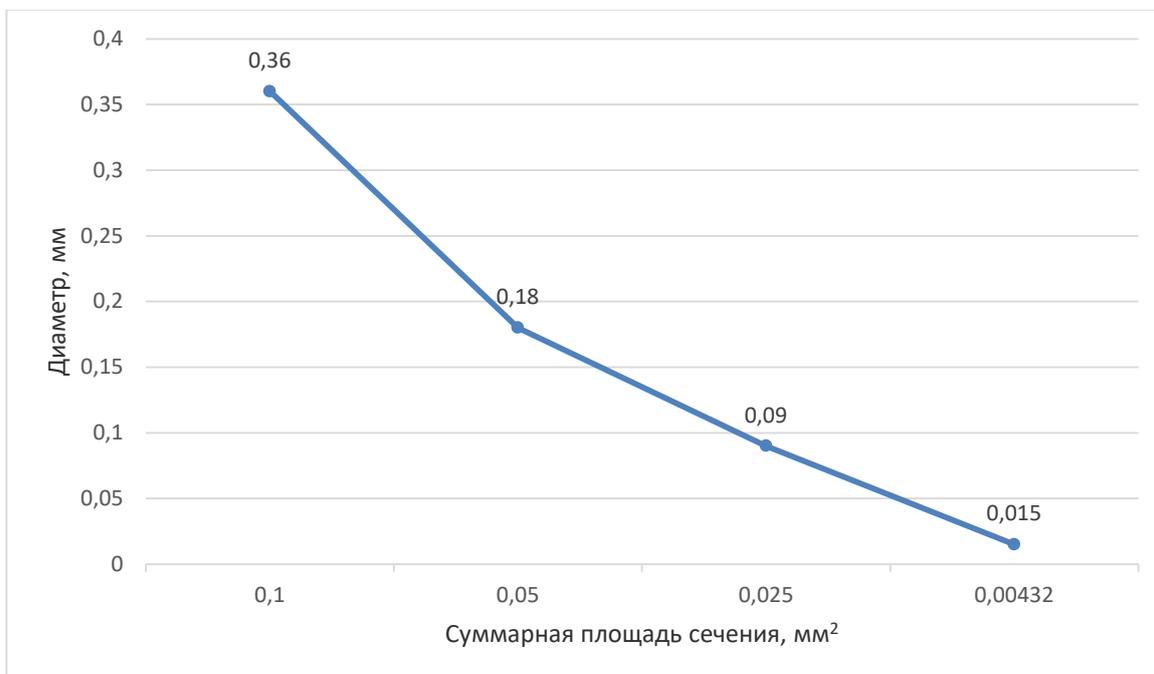


Рис. 2. График зависимости суммарной площади сечения от диаметра

Таким образом, показано, что при неизменном объеме шаровидных включений с увеличением их диаметра суммарная площадь их сечения уменьшается.

Для подтверждения предположений были проведены исследования зависимости временного сопротивления на растяжение в зависимости от диаметра графитовых включений при их неизменном объеме.

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для проведения исследований было проведено 3 плавки с отливкой образцов размером $400 \times 40 \times 40$. Заготовки были получены методом их горизонтальной отливки без использования прибыли. Для проведения исследований для всех плавки был использован чугун одного химического состава (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1
ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЧУГУНА

Элементы	Содержание элемента, %
C	3.4
Si	2.2
S	0.02
Mn	2.59
Fe	91.79

Регулирование размера и количества включений шаровидного графита за счет увеличения времени выдержки производилось после модифицирования на основании экспериментальных данных согласно [5, 6]. В качестве модификатора использовался Сферомаг® 611 производства ООО «НПП Технология» г. Челябинск. В табл. 2 приведен состав модификатора.

ТАБЛИЦА 2
ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МОДИФИКАТОРА

Модификатор	Основные элементы, %						
	Mg	Ca	Ba	Al	Si	ЗМ	Fe
Сферомаг® 611	6,30	1,41	-	1,19	50,30	0,87	Ост.

Размер и количество графитовых включений определено в соответствии с ГОСТ 3443-87 «Отливки из чугуна с различной формой графита». Заливка трех образцов происходила с интервалом выдержки 1, 4, 7, минут.

От каждой плавки было изготовлено по два образца, приведенные на рис. 2 с диаметром шейки 5 мм (рис. 3). Структура сплава во всех плавках составила 30-40% феррита и 60-70% перлита.



Рис. 3. Фотографии образцов: а – образцы до испытания; б – образцы после испытания

V. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Испытания на разрыв проводились на разрывной машине УТС-110М-100-1У. Результаты данных испытаний приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3
РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ ОБРАЗЦОВ НА ВРЕМЕННОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

№ образца	Выдержка	Абсолютное разрывное усилие, кгс.	Диаметр графитовых включений, мм.	Количество графитовых включений, шт/мм ²	Временное сопротивление на растяжение σ_B , МПа (кгс/мм ²)	Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа, (кгс/мм ²)
19-1 19-2	7 мин.	889.0 865.0	0,09	10	453.0 (45.3) 441.0 (44.1)	294.0 (29.4) 308.0 (30.0)
20-1 20-2	4 мин.	791.0 781.0	0,045	30	403.0 (40.3) 398.0 (39.8)	282.1 (28.1) 278.6 (27.9)
21-1 21-2	1 мин.	750.0 732.0	0,015	90	382.0 (38.2) 373.0 (37.3)	264.0 (26.4) 261.0 (26.1)

Микроструктура образцов с увеличением 200x на рис. 4.

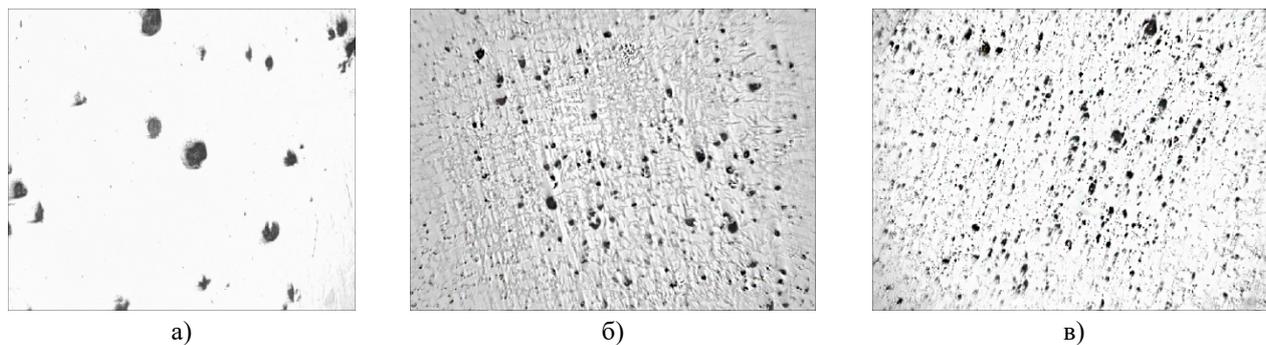


Рис. 4. Макроструктура образцов: а – образец №19, б – образец №20, в – образец №21

Графически зависимость временного сопротивления при растяжении высокопрочного чугуна от диаметра графитовых включений приведена на рис. 5.

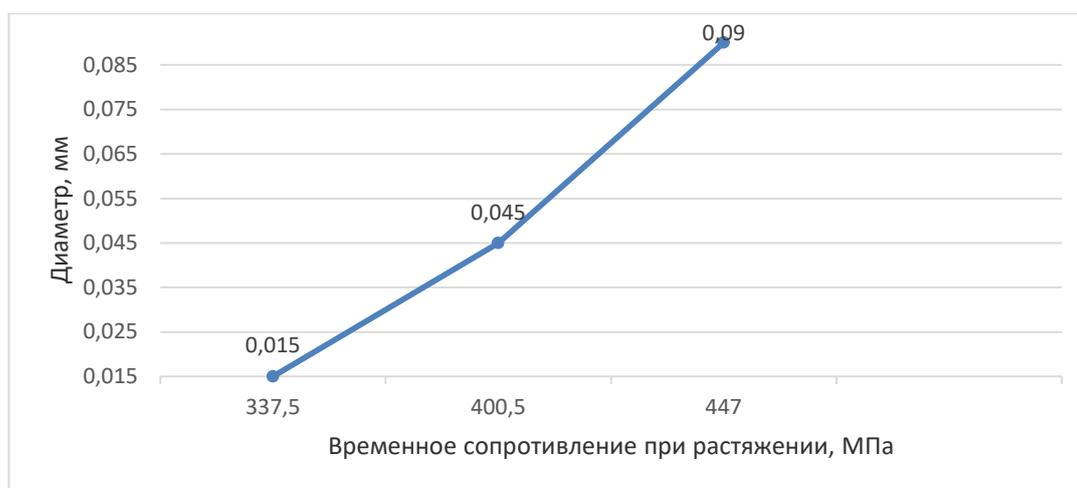


Рис. 5. График зависимости временного сопротивления при растяжении от диаметра графита

VI. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показали, что (при всех прочих равных условиях) размер и количество графитовых включений влияет на прочностные свойства (временное сопротивление на разрыв). Установлено, что для высокопрочного чугуна с диаметром графитовых включений 0,015 мм, временное сопротивление на разрыв составляет 337,5 МПа, что незначительно отклоняется от требований для ВЧ35 по ГОСТ 7293-85, в то время как для высокопрочного чугуна с диаметром графитовых включений 0,09 мм, временное сопротивление на разрыв составляет 447 МПа, что практически соответствует требованиям для ВЧ45. Таким образом, повышение прочностных свойств высокопрочного чугуна возможно не только за счет легирования сплава, но и за счет управления размером и количеством графитовых включений путем временного интервала выдержки после модифицирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shi G. Q., Yang Z., Li J. P., Tao D. Investigation of the nucleation of graphite growth in cast iron // Journal of Materials Research and Technology. 2020. Vol. 9, no 4. P. 8186–8196. DOI:10.1016/j.jmrt.2020.05.051.
2. ГОСТ 7293-85. Отливки из чугуна с различной формой графита. Методы определения структуры. Введ. 1987–01–01. М.: Стандартинформ, 2005. 30 с.
3. Ващенко К. И. Магниевый чугун : учеб. пособие. Л. Софрони; Машгиз. Москва–Киев: Машиностроение, 1960. 487 с.
4. Горшков А. А., Волощенко М. В., Дубров В. В. Изготовление отливок из высокопрочного чугуна: справочник. М.: Машиностроение, 1961. 300 с.
5. МГУ имени Невельского : официальный сайт. Владивосток, 2005. URL: https://msun.ru/dir/kaf_tm/educate/ (дата обращения 23.11.2020).

6. Елецкая А. С., Шибеев Е. А. Возможности повышения размерной точности отливок из чугуна с шаровидным графитом // Вопросы материаловедения. 2019. № 3 (99). С. 23–28.

7. Eletskaia A. S., Shibeiev E. A. [et al.]. Possibilities of increasing the dimensional accuracy of nodular cast iron castings // Journal of Physics: Conference series. 2020. Vol. 1546, no. 1. P. 1–6. DOI: 10.1088/1742-6596/1546/1/012058.

УДК 621.396.44

АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЕКТИРОВАНИЯ УСТРОЙСТВА НА ПРОГРАММИРУЕМЫХ ЛОГИЧЕСКИХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМАХ

AUTOMATION OF THE DESIGN OF A DEVICE BASED ON PROGRAMMABLE LOGIC INTEGRATED CIRCUITS

В. В. Любчинова

Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

V. V. Lyubchinova

Omsk State Technical University, Omsk, Russia

Аннотация. В статье рассмотрена возможность автоматизации проектирования устройства на ПЛИС. Такие устройства применяются во многих сферах радиоэлектронной промышленности. Полученный алгоритм позволит сократить временные затраты на проектирование приемо-передающих устройств.

Ключевые слова: автоматизация, приемо-передающие устройства, алгоритм проектирования, ПЛИС

DOI: 10.25206/2310-4597-2021-1-35-38

I. ВВЕДЕНИЕ

Для приемо-передающих устройств зачастую актуальна передача данных на больших скоростях. Автор ранее была рассмотрена возможность разработки устройства с применением бортовых интерфейсов на программируемых логических интегральных схемах [1]. Также был разработан алгоритм, позволяющий частично автоматизировать процесс проектирования приемо-передающих устройств [2]. В данной статье предлагается автоматизировать процесс разработки устройств содержащих программируемые логические интегральные схемы.

II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Цель исследования – автоматизация разработки проектирования устройства на ПЛИС на основе алгоритма, использующего ПО для разработки приемо-передающих устройств.

III. ТЕОРИЯ

Рассмотрим этапы проектирования устройства на ПЛИС.

- разработка схемы электрической принципиальной;
- разработка программного обеспечения на специальных языках описания аппаратуры, таких как: Verilog, VHDL, AHDL и др.;
- логический синтез устройства с помощью программ-синтезаторов;
- проектирование печатной платы, на которой микросхема ПЛИС займет место среди дополнительных элементов, которые не реализуются средствами самой ПЛИС (резисторов, генераторов, конденсаторов и т. д.), согласование параметров передачи сигналов ПЛИС с периферийными модулями платы или внешними устройствами;
- создание загрузочного файла прошивки;

– загрузка файла в микросхему ПЛИС. В результате этого ПЛИС становится специализированной микросхемой с фиксированным функционалом.

Для применения САПР необходимо наличие средств описания проекта, которые должны быть: эффективными, наглядными, управляемыми и контролируемые. Существуют различные способы описания проектируемого устройства. Наиболее распространенными способами считаются:

- графический;
- текстовый.

Так же используют непосредственную разводку схем FPGA в редакторе топологии, описания в виде требуемых временных диаграмм и др. [3]

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ

По результатам получен алгоритм, представленный на рис. 1, с помощью которого возможно автоматизировать проектирование устройств на ПЛИС.

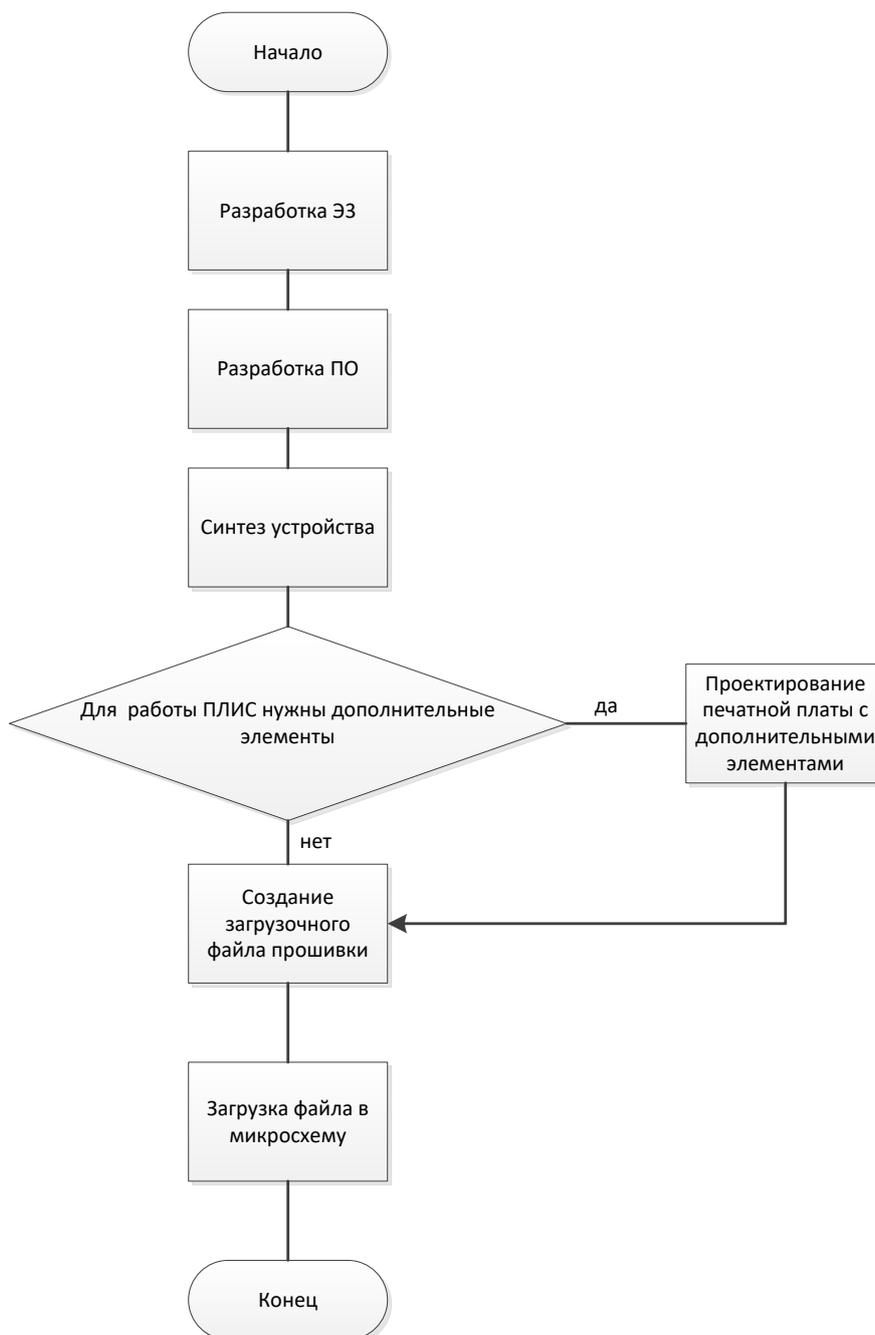


Рис. 1. Алгоритм проектирования устройства на ПЛИС

По этому алгоритму было разработано устройство, схема которого представлена на рис. 2.

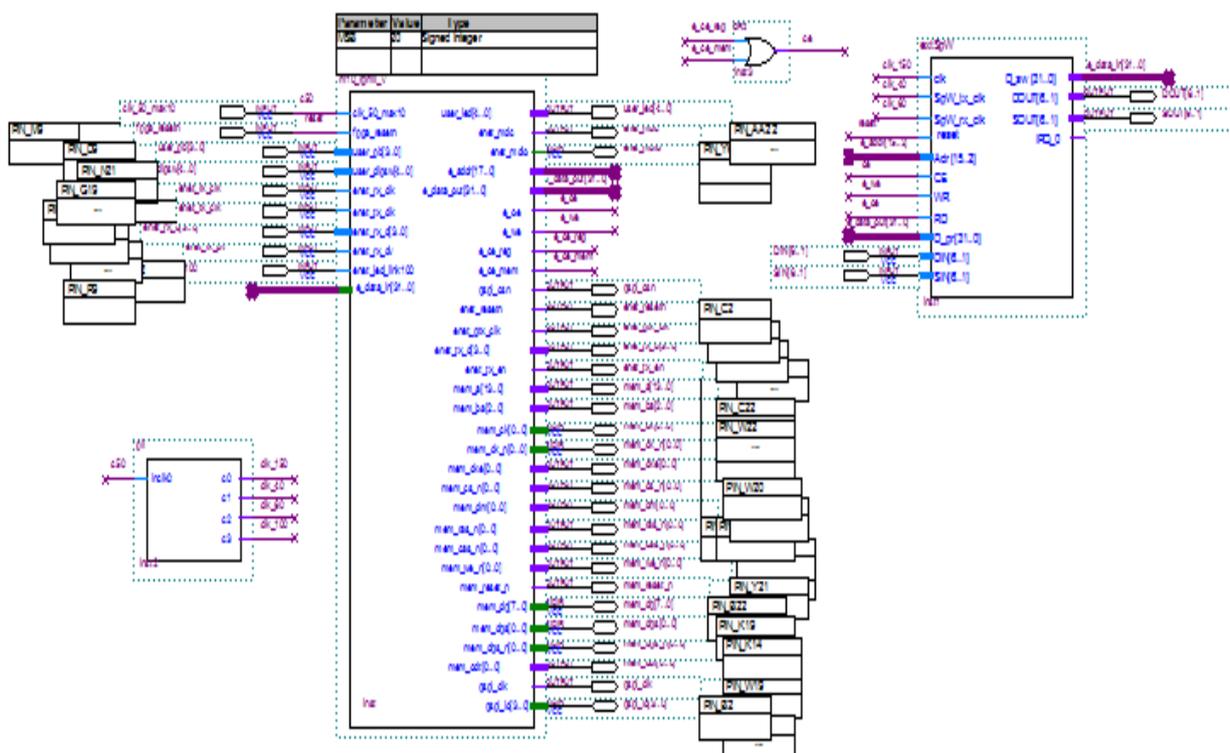


Рис. 2 Схема устройства на ПЛИС

Этап разработки схемы электрической принципиальной возможно автоматизировать с помощью комплекса программ для расчета приемо-передающих устройств [2].

Этап создания программного обеспечения выполняется разработчиком, и на данный момент автоматизация этого процесса представляется сомнительной по причине недостаточного развития технологий.

Автоматизация остальных этапов возможна и требует дальнейших исследований.

V. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе исследования был получен алгоритм, по которому возможна дальнейшая автоматизация проектирования устройств содержащих в себе ПЛИС и другие микросхемы.

Предложенный алгоритм позволит существенно ускорить процесс разработки приемо-передающего устройства.

Данный алгоритм может быть использован в различных сферах радиоэлектронной промышленности.

VI. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье разработан алгоритм проектирования устройства, работающего на программируемых логических интегральных схемах. Алгоритм позволяет автоматизировать процесс разработки и облегчить труд проектировщика.

Источник финансирования. Благодарности

Научный руководитель Янишевская Анна Генриховна, д-р техн. наук, профессор кафедры «Инженерная геометрия и САПР» ОмГТУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щетинина В. В., Янишевская А. Г. Исследование проблемы выбора интерфейса передачи приемо-передающего устройства // Информационный бюллетень Омского научно-образовательного центра ОмГТУ и

ИМ СО РАН в области математики и информатики : материалы IX Междунар. молодеж. науч.-практ. конф. «Прикладная математика и фундаментальная информатика», посвящ. 80-летию со дня рождения акад. РАН Евтушенко Ю. Г. (Омск, 23-30 апр. 2019 г.). Омск: ОмГТУ, 2019. Т. 3, № 1. С. 236–237.

2. Любчинова В. В., Соседко В. В., Янишевская А. Г., Крысова И. В. Алгоритмы и программное обеспечение для автоматизации проектирования радиоприемного устройства // Автоматизация в промышленности. М.: ИнфоАвтоматизация, 2021. № 3. С. 46–48.

3. Комолов Д. А. [и др.]. Системы автоматизированного проектирования фирмы Altera MAX+plus II и Quartus II. Краткое описание и самоучитель. М.: РадиоСофт, 2002. 352 с.

УДК 621.6.03

ВОПРОСЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ С УЛУЧШЕННЫМИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ В ЖАРОТРУБНЫХ КОТЛАХ

ISSUES OF USING HIGH-TEMPERATURE HEAT-TRANSFER FLUID WITH IMPROVED THERMOPHYSICAL PROPERTIES IN FIRE-TUBE BOILERS

Е. Н. Слободина, А. Г. Михайлов

Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

E. N. Slobodina, A. G. Mikhailov

Omsk State Technical University, Omsk, Russia

Аннотация. В работе представлены особенности использования высокотемпературных теплоносителей с наночастицами в котлах, классификация методов получения наножидкостей, описание основных теплофизические свойства и коэффициенты теплопроводности материалов, используемых для получения наножидкостей. Рассмотрены механизмы теплопереноса в наножидкостях, определяющих эффективность работы котла. Полученные данные являются предпосылками для создания эффективного жаротрубного котла с высокотемпературным теплоносителем.

Ключевые слова: жаротрубный котел, наночастицы, высокотемпературный теплоноситель, вязкость, теплоотдача.

DOI: 10.25206/2310-4597-2021-1-38-41

I. ВВЕДЕНИЕ

В качестве источника теплоты в малой энергетике нашли широкое применение жаротрубные котлы, в том числе работающие на высокотемпературном теплоносителе. Данные котлоагрегаты независимо от мощности, обладают не сложной конструкцией, не вызывают трудностей при первичном монтаже и в дальнейшем обслуживании, не требуют существенных капитальных затрат при эксплуатации, способствуют высокой степени автоматизации технологического процесса.

В качестве теплоносителя в жаротрубных котлах возможно использование высокотемпературных жидкостей на основе органических и синтетических масел. Их применение обусловлено рядом преимуществ: нагрев до высоких температур при атмосферном давлении, малая коррозионная активность, отсутствие местных вскипаний. Применение неводяного теплоносителя требует детального исследования особенностей теплообмена протекающих в котлоагрегате.

II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Цель исследования: получение основных расчетных зависимостей, характеризующих теплоперенос в наножидкостях при конвекции вынужденной и свободной, а также при кипении – процессах, определяющих эффективность работы жаротрубного котла.

Постановка задачи. Процессы теплообмена в жаротрубных котлах со стороны теплоносителя определяются влиянием ряда теплофизических характеристик рабочего тела: коэффициентом теплопроводности,

плотностью, вязкостью. Необходимо рассмотреть критериальные зависимости для расчета теплообмена при свободной, вынужденной конвекции и кипении при движении наножидкостей в теплогенераторах.

III. ТЕОРИЯ

Изменение свойств теплоносителя влияет на особенности протекания процессов теплообмена в рабочем пространстве жаротрубного котла, и оказывают непосредственное влияние на эффективность работы котла [1].

В последние годы возник интерес к теплоносителям, содержащим нанометровые частицы твердых веществ с высокой теплопроводностью.

В связи с этим необходимо создание высокоэффективного котла малой мощности с высокотемпературным теплоносителем.

Главное техническое требование при разработке газотрубных котлов обеспечение высокой теплопередающей поверхности при оптимальных геометрических характеристиках [2].

Известно, что теплопроводность в твердых телах больше чем у жидкостей. Жидкости, используемые в качестве теплоносителей, такие как вода, этиленгликоль и моторное масло, имеют низкую теплопроводность по сравнению с теплопроводностью твердых веществ, особенно металлов. Таким образом, добавление твердых частиц в жидкость может увеличить проводимость жидкостей. Полученные таким образом жидкости получили название – наножидкости.

Наножидкости представляет собой жидкость, содержащую нанометровые частицы, называемые наночастицы. Наночастицы, используемые в наножидкостях, обычно изготавливаются из металлов, оксидов, карбидов или углеродных нанотрубок [1].

Замена теплоносителя влияет на процессы тепломассопереноса, протекающие в жаротрубном котле.

ТАБЛИЦА 1
КОЭФФИЦИЕНТЫ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Название материала	Коэффициент теплопроводности (k , Вт/м·К)
Углеродные нанотрубки	3000
Cu (медь)	401
Au (золото)	317
Si C (карбид кремния)	120
CuO (окись меди)	40
Глинозем (окись алюминия)	20
Вода	0,613
Этиленгликоль	0,253
Масло машинное	0,145
Дитолилметан	0,125

Наножидкости имеют новые свойства, которые делают их полезными во многих аспектах в передаче тепла. Они характеризуются повышенной теплопроводностью и коэффициентом теплоотдачи по сравнению с базовой жидкостью. В таблице 1 представлены значения коэффициента теплопроводности для некоторых материалов, которые обычно используются в качестве базовых для смеси жидкостей и наночастиц.

В настоящее время известны различные методы изготовления наножидкости. Их можно квалифицировать на одноступенчатые и двухступенчатые. В одноступенчатом методе наножидкость получается за один технологический цикл, в котором сначала металл (материал наночастиц) испаряется электронным пучком в вакуумной камере, затем оседает на вращающийся диск, который предварительно покрывается базовой жидкостью (маслом).

Методы двухступенчатого получения наножидкостей основаны на смешении готовых продуктов – рабочей жидкости и продуктов нанотехнологий.

В механизме теплопереноса в наножидкостях при вынужденной конвекции различают два уровня: макроскопический и микроскопический.

Рассматривая макроскопический уровень, формулу для расчета коэффициента теплоотдачи можно представить в следующем виде:

$$h = k_f / \delta_t, \quad (1)$$

где δ_f и k_f – локальная толщина теплового пограничного слоя и эффективная теплопроводность жидкости у стенки [3].

В общем случае при вынужденном движении теплоносителя в котле критериальное уравнение теплоотдачи запишется:

$$Nu = f/8(Re-1000)Pr / \left(1 + \delta^+ (f/8)^{1/2} (Pr^{2/3} - 1)\right), \quad (2)$$

где f – безразмерный коэффициент трения; Re – число Рейнольдса; δ^+ – эмпирический параметр.

Определяющим фактором при теплообмене являются характер изменения плотности и характер изменения вязкости. В общем случае при свободной конвекции в теплоносителе критериальное уравнение теплоотдачи запишется:

$$Nu = 0.68 + \frac{0.670Ra^{0.25}}{\left[1 + (0.492/Pr)^{9/16}\right]^{4/9}}, \quad (3)$$

где Ra – число Рэлея, Pr – число Прандтля [4].

Теплоотдача при кипении высокотемпературного теплоносителя с добавлением наночастиц:

$$h = \mu_f h_{fg} (T_w - T_{sat})^2 \left[\frac{g(\rho_f - \rho_g)}{\sigma} \right]^{1/2} \left(\frac{c_f}{K_{sur} h_{fg} Pr_f^n} \right)^3, \quad (4)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения кипящей жидкости; g – ускорение свободного падения; c_f – теплоемкость жидкости; μ_f – динамическая вязкость жидкости; h_{fg} – коэффициент теплоотдачи на границе раздела фаз; K_{sur} – коэффициент шероховатости; T_w – температура стенки; T_{sat} – температура насыщения [4].

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Наибольшая теплоотдача наблюдается на начальном участке трубы. Это связано с тем, что на входном участке происходит уменьшение теплового пограничного слоя в независимости от используемой жидкости.

При добавлении наночастиц в базовую жидкость рост коэффициента теплоотдачи будет наблюдаться, если произойдет увеличение ее теплопроводности.

Анализируя формулу (1), можно отметить следующую взаимосвязь: коэффициент теплоотдачи будет уменьшаться, если рост локальной толщины теплового пограничного слоя будет превышать рост теплопроводности жидкости у стенки. Если изменения этих двух параметров одинаковы, то коэффициент теплоотдачи останется неизменным, в случае, если рост теплопроводности жидкости у стенки больше, чем рост толщины теплового пограничного слоя, то в таком случае коэффициент теплоотдачи увеличивается. Предложенный механизм качественно объясняют экспериментальные данные.

V. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Тепломассоперенос в наножидкости при свободной конвекции значительно отличается от тепломассопереноса в чистой жидкости из-за неравномерного распределения температур и концентраций.

Учитывая опыт проведенных ранее исследований, использование наножидкостей в качестве теплоносителя может приводить как к интенсификации теплообмена, так и к его ухудшению [3].

Коэффициент теплоотдачи значительно снижается при малых концентрациях до 0,4 %, при этом уровень теплообмена снижается на 10 – 30 %. Определяющим фактором для коэффициента теплоотдачи является концентрация частиц.

При использовании более высоких концентраций более 0,4 % наблюдается интенсификация теплообмена на 20 – 30 % [3].

В случае кипения высокотемпературного теплоносителя наблюдается повышение критического теплового потока. Рост критического теплового потока составляет 3 – 4,5 раза.

VI. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование наночастиц в высокотемпературных теплоносителях в настоящее время является перспективным, так как приводит к интенсификации процесса теплообмена.

Использование наночастиц может существенно повышать теплопроводность базовой жидкости, и данный метод интенсификации теплоотдачи за счет использования стабильных наножидкостей в качестве высокотемпературных теплоносителей для жаротрубных котлов перспективен.

При естественной конвекции теплоносителя в жаротрубных котлах необходимо определить рациональное соотношение между изменениями плотности и вязкости при добавлении наночастиц для повышения теплообмена.

При кипении наножидкостей характерно повышение уровня теплообмена и увеличение критического теплового потока.

Приведенные данные являются предпосылками для создания эффективного жаротрубного котла с высокотемпературным теплоносителем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлов А. Г., Вдовин О. В., Слободина Е. Н. Процессы теплообмена в объеме жаротрубного котла с неводяным теплоносителем // Омский научный вестник. 2018. № 3 (159). С. 37–40. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-159-37-40.
2. Annaratone D. Steam Generators. Description and Design. Heidelberg: Springer Berlin, 2008. 427p. ISBN 978-3-540-77715-1; 978-3-540-77714-4.
3. Терехов В. И., Калинина С.В., Леманов В.В. Механизм теплопереноса в наножидкостях: современное состояние проблемы (обзор). Часть 2. Конвективный теплообмен // Теплофизика и аэромеханика. 2010. Т. 17, № 2. С. 173–188.
4. Efstathios E. (Stathis) Michaelides. Nanofluidics. Thermodynamic and Transport Properties. Springer International Publishing, 2014. 335 p. ISBN 978-3-319-05620-3.

УДК 331:103

РЕИНЖИНИРИНГ ПРОЦЕССОВ. КЛАССИФИКАЦИИ И ВИДЫ

PROCESS REENGINEERING. CLASSIFICATIONS AND VIEWS

И. В. Улитина, Е. Т. Гегечкори

Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

I. V. Ulitina, E. T. Gegechkori

Omsk State Technical University, Omsk, Russia

Аннотация. В статье рассматриваются теоретические аспекты реинжиниринга бизнес-процессов как способа достижения улучшений в деятельности организаций. Особое внимание уделано существующим классификациям реинжиниринга бизнес-процессов. Целью исследования является рассмотрение понятийно-категориального аппарата реинжиниринга и обобщение точек зрения современных исследователей на реинжиниринг и его виды. Сформулированы основания для выделения видов реинжиниринга, а также кратко описаны их особенности.

Ключевые слова: реинжиниринг, классификация, бизнес-процесс.

DOI: 10.25206/2310-4597-2021-1-41-44

I. ВВЕДЕНИЕ

Основатели теории реинжиниринга бизнес-процессов (далее РБП) М. Хаммер и Дж. Чампи, авторы книги «Реинжиниринг корпорации: манифест революции в бизнесе», определили реинжиниринг как «фундаментальное переосмысление и радикальное перепроектирование бизнес-процессов для достижения существенных улучшений в таких ключевых для современного бизнеса показателях результативности, как затраты, качество, уровень обслуживания и оперативность» [9].

Оригинальные идеи реинжиниринга, заложенные в первоначальную концепцию, были подвергнуты критике. Многие организации, пытавшиеся провести значительные улучшения через применение классического реинжиниринга, потерпели поражение. Это было связано как с ошибками самих компаний при внедрении, так и с требованием корректировки ряда принципов, повышающих риск неудачи либо несоответствующих требованиям времени. К примеру, концепция реинжиниринга была разработана до массового расцвета средств информатизации деятельности организаций. Современные исследователи отмечают, что ряд исходных тезисов реинжиниринга потерял свою актуальность либо стал специфичен для конкретных ситуаций, а не для реинжиниринга в целом. Понимание реинжиниринга расширилось, и стало включать, к примеру, улучшения, которые приводят к значительному результату, но не соотносимые с терминами «фундаментальный», «радикальный», «скачкообразный». Все больше внедрение реинжиниринга ассоциируется с погружением в уже существующие процессы, не ломая их. Общий тренд изменений позволяет снизить вероятность неудачного внедрения. Большое внимание уделяется обеспечению поддержки изменений на местах, существует тренд на описание процессов в соответствии с теорией «ограниченного хаоса», которая предполагает регламентацию и документирование только основных функций, не меняющихся с течением длительного времени, являющихся опорными точками при управлении, оставляя сотрудникам определенную свободу при принятии решений с наличием ответственности за результат [10].

II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

С развитием концепции реинжиниринга все более специфичными становятся особенности внедрения реинжиниринга в различных сферах, областях и ситуациях. Все это привело к тому, что в настоящее время можно выделить ряд классификаций реинжиниринга по различным основаниям с выделением видов со специфичными особенностями. Понимание этих особенностей помогает ответственному за улучшение бизнес-процессов конкретной организации идентифицировать внедряемые изменения, сформулировать свой запрос и проанализировать существующий опыт внедрения схожих изменений с учетом сложившейся практики. Это обуславливает актуальность проведенного исследования.

III. РЕЗУЛЬТАТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходя из контекста, выделяемого при проведении реинжиниринга, можно выделить ряд оснований для классификации его видов.

Основополагающим критерием является концепция, заложенная в основу понятия реинжиниринга [2, 4, 5, 7, 8, 11]. Согласно данной классификации выделяют реинжиниринг «с чистого листа», систематический и биореинжиниринг. Реинжиниринг «с чистого листа» – это классический реинжиниринг по Хаммеру. Существующий процесс полностью разрушается и утилизируется. Новый процесс создается с нуля путем фундаментального переосмысления существующего [8]. Основной акцент в рамках реинжиниринга делается на то, что организация «должна делать», а затем – как это лучше сделать, путем всестороннего обследования и рационализации внутренних бизнес-процессов, структур и технологий [4]. Этапы: введение в реинжиниринг, идентификация БП, отбор БП, понимание выбранных БП, перепроектирование выбранных БП, реализация. Систематический реинжиниринг представляет собой более современное понимание, впервые представленное Т. Давенпортом. Предполагается, что прежде чем приступить к проектированию новых бизнес-процессов, необходимо изучить и отчетливо представить себе существующие бизнес-процессы [7]. Согласно его определению, во-первых, допускается возможность «нереволюционности» (отсутствуют указания на фундаментальность, радикальность) преобразований, во-вторых, цель реинжиниринга трансформируется из коренных улучшений показателей стоимости, качества, сервиса и темпов в эффективность бизнес-процессов, в-третьих, главным инструментом преобразований становятся новейшие информационные технологии. Этапы: создание видения и постановка цели, идентификация БП, понимание и измерение процессов, информационные технологии, прототип процесса, реализация. Биореинжиниринг определяет преобразование бизнеса как организационную перепроектировку генетической архитектуры корпорации [11]. Преобразование бизнеса как перепроектирование генов

корпорации, через работу по четырем направлениям: рефреймингу, реструктуризации, оживлению и обновлению. Работа по выделенным направлениям заключается в преобразованиях хромосом компании, по три хромосомы на каждый из четырех элементов преобразования.

Классификация по ситуативному признаку выделяет реинжиниринг кризисный и развития [1, 4, 5]. Методы кризисного реинжиниринга применяются в состоянии потери конкурентоспособности бизнеса, когда он на грани банкротства. Это может характеризоваться потерей конкурентоспособности, резким спадом спроса на выпускаемую продукцию, существенным снижением платежеспособности и т. д. В такой ситуации возникает необходимость в разработке комплекса радикальных мер, которые позволили бы в корне изменить ситуацию. В основе подхода лежит полное перепроектирование бизнес-процессов и уход от старых моделей управления компанией. Реинжиниринг развития используется при желании увеличить отрыв от конкурентов. Либо дела идут хорошо, однако в будущем есть угроза ухудшения положения на рынке, либо компания, активно развивающаяся и быстро растущая, необходимо поддержание лидирующего положения на рынке. Основной целью преобразований является реализация неиспользованных и недоиспользованных возможностей, возникающих в результате изменения внешней бизнес-среды в настоящем, и предотвращение (предупреждение) негативных воздействий внешней и внутренней среды в будущем.

По степени воздействия на предприятие можно выделить эволюционный и революционный реинжиниринг [6, 8]. Эволюционный реинжиниринг более лоялен и проводит работу с существующими бизнес процессами, происходит их оптимизация, усовершенствование, но в целом функционирование организации или компании остается в неизменном состоянии. Применяется организациями, которые находятся в стадии развития и радикального изменения в бизнес процессах им не требуется. Революционный реинжиниринг предполагает радикальное перепроектирование всех БП, полное перепрофилирование предприятия [8]. Происходит переход организации на новый вид бизнеса.

Реинжиниринг можно классифицировать по модели бизнеса [2, 3, 5]. Отправной точкой для прямого реинжиниринга является построение модели существующих процессов ASIS, обратного реинжиниринга – модель существующих процессов TOBE. Некоторые исследователи выделяют риск-инжиниринг, который предполагает построение риск-модели в дополнение к ASIS и TOBE [2].

Исходя из того, кто является инициатором изменений, выделяют добровольный, когда решение о реинжиниринге БП принимается самой организацией [9] и принудительный реинжиниринг, при котором государство или головной офис инициирует кардинальные изменения в организации, необходимость которых, как правило, связана с законодательными изменениями [9].

Направление бизнес-процессов, подвергающихся реинжинирингу, позволяет выделить разновидности реинжиниринга исходя из их специфики [4, 5, 6]. Технологический реинжиниринг предполагает разработку или куплю-продажу НИОКР и технологий, производственного опыта, знаний, ноу-хау с целью внедрения новых технологий. При строительном реинжиниринге производится перепроектирование и проведение строительных работ, поставка и монтаж оборудования, пусконаладочные работы и пр. Финансовый реинжиниринг производит разработку и внедрение методов управления финансовыми потоками и финансовыми бизнес-процессами в целом. Организационный предполагает функционально-структурное описание и перепроектирование процесса преобразования предприятия, его процессов и структур от низших форм к формам высшего порядка. При инновационном реинжиниринге осуществляется перестройка деятельности на основе производства и реализации инноваций. Социальный реинжиниринг включает в себя совокупность подходов прикладной социологии, состоит из системы мероприятий, определяющих человеческое поведение, обеспечивающих контроль за ним. Сопряженный (комплексный) реинжиниринг является специфическим видом организационного реинжиниринга, предполагающим преобразование объектов, сопряженных посредством целевых интересов.

Группировка бизнес-процессов по видам позволяет выделить реинжиниринг основных (производственных) и обеспечивающих (прочих) процессов, а также процессов управления [4]. К процессам управления можно отнести реинжиниринг управления персоналом, маркетинга, сбыта, МТС, логистики, учета и управления финансами, нормирования, управления капитальными вложениями, разработки продукции, управления филиалами и т.д.

И наконец, согласно целям, которые ставит перед собой реинжиниринг в том или ином случае, можно сказать, что он проводится для бизнеса в целом, либо для отдельных составляющих бизнеса [4]. Проведение реинжиниринга в целом для бизнеса может являться частью работы по формированию желаемого образа фирмы, создания модели реального бизнеса, разработки модели нового бизнеса, внедрения модели нового бизнеса, сопровождения. Реинжиниринг отдельных составляющих бизнеса проводится для анализа общей картины БП, имитации процесса, моделирования процесса, анализа структуры процесса, описания процесса, внедрения информационных систем, регламентации деятельности, сертификации по стандартам ISO.

VI. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Практика проведения реинжиниринга позволяет утверждать, что его проведение действительно позволяет организациям достигать качественных улучшений в своей деятельности.

При этом существующая неопределенность в том, что же является реинжинирингом, подчеркивает актуальность его классифицирования с целью определить его разновидности и лучшие практики использования для каждого вида. Понимание различий между видами реинжиниринга и их целями позволит не только повысить грамотность специалистов и владельцев бизнесов, но и увеличить процент успешных кейсов внедрения.

Потенциал применения реинжиниринга, а также его сочетания с другими методами улучшения процессов в совокупности с постоянным прогрессом в сфере информационных технологий на предприятии открывает перед бизнесом значительные возможности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беляева К. А. Теоретические основы реинжиниринга бизнес-процессов / Молодые ученые в решении актуальных проблем науки. ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», Красноярск, 2017. С. 562–564.
2. Брянцева Л. В. Современная парадигма реинжиниринга // Вестник ЦИРЭ. Серия: Проблемы региональной экономики. 2008. Вып. 24. С. 53–62.
3. Волкова М. В, Полищук М. И., Мамедова В. А. Реинжиниринг бизнес-процессов // Наука и мир. Научное обозрение. 2016. Т. 2, № 2 (30). С. 37–39.
4. Дробышевская Л. Н., Бекирова С. З. Теоретико-методические вопросы реинжиниринга бизнес-процессов на предприятиях // Экономика: теория и практика. 2015. № 2 (38). С. 63–68.
5. Ершова М. В. Теоретические аспекты концепции реинжиниринга производственных процессов // Экономический анализ: теория и практика. 2016. № 11 (458). С. 50–57.
6. Каршева К. О., Резниченко Р. О. Реинжиниринг бизнес-процессов // Передовые научные исследования: опыт и актуальные вопросы. 2019. С. 171–176.
7. Нужнова И. С. Эволюция понятия «Реинжиниринг бизнес-процессов» // Проблемный анализ и государственно-управленческое проектирование. 2010. № 3-1. С. 133–140.
8. Хаммер М., Чампи Дж. Реинжиниринг корпорации: Манифест революции в бизнесе / Пер. с англ. СПб.: Издательство С.-Петербургского университета, 1997. 332 с.
9. Харрингтон Х. Джеймс, Эсселинг К. С., Нимвеген Харм Ван. Оптимизация бизнес-процессов: Документирование, анализ, упр., оптимизация. СПб.: Азбука: БМикро, 2002. 328 с.
10. Нужнова И. С. Волкова М. В, Полищук М. И., Мамедова В. А. Эволюция понятия «Реинжиниринг бизнес-процессов» // Наука и мир. Научное обозрение. 2016. № 2 (30). С. 37–39.
11. Гуияра Ф., Келли Дж. Модель преобразования бизнеса. URL: https://studref.com/357895/ekonomika/model_preobrazovaniya_biznesa_guiyara_kelli/ (дата обращения 22.11.2020)
12. Чукалина Г. М. Планирование принудительного реинжиниринга бизнес-процессов как особой формы реструктуризации предприятий. URL: <https://moluch.ru/archive/70/12113/> (дата обращения: 15.02.2021).

УДК 004.932.4

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВОДОРАЗДЕЛА В ЗАДАЧАХ СЕГМЕНТАЦИИ РУКОПИСНОГО ТЕКСТА

MASKED METHOD FOR SEGMENTATION OF HANDWRITTEN TEXT

С. О. Фролов

Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

S. O. Frolov

Omsk State Technical University, Omsk, Russia

Аннотация. В работе освещается проблема сегментации рукописного текста с использованием метода водораздела. Приводится описание существующих методов, применяемых в различных алгоритмах для решения данной проблемы: проекционный метод, метод группировки, а также метод выделения базовых линий. Предложен алгоритм сегментации, основанный на использовании метода водораздела, позволяющий решить проблему выделения строк, на изображениях со сложной структурой линии письма. В заключении производится сравнительный анализ работоспособности существующих методов.

Ключевые слова: сегментация рукописного текста, метод водораздела

DOI: 10.25206/2310-4597-2021-1-44-51

I. ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день, задача сегментации в машинопечатных документах считается решенной. Однако в задачах распознавания рукописного текста существует ряд трудностей, возникающих при разбиении текста на строки, не позволяющие напрямую применять алгоритмы, используемые для машинопечатных текстов:

- 1) Сегментируемые строки могут быть не параллельными, а также возможное искажение линии письма.
- 2) Отсутствие гарантированных отступов между строками в результате чего, может происходить наложение элементов, принадлежащим разным строкам. В настоящий момент существует несколько алгоритмов, позволяющих в той или иной степени решать поставленную задачу.

II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

1. Разработать алгоритм сегментации рукописного текста, основанный на использовании маски исходного изображения, позволяющий существенно упростить сегментацию текста на изображениях с немонотонным фоном.
2. Сравнить существующие методы сегментации текста.
3. Сделать выводы о работе алгоритма сегментации текста.

III. ТЕОРИЯ

Сегментация изображения – это процесс разделения цифрового изображения на некоторое количество сегментов. Целью сегментации является упрощение представления цифрового изображения для последующего анализа. Типичными целями сегментации являются выделения границ объектов на изображении, а также поиск связанных объектов.

Метод водораздела

Метод «водораздела» относится к морфологическому подходу, и заключается в интерполяции гладких областей как локальных бассейнов, а контуров между ними как водоразделов.

Метод действует следующим способом: изображение представляется в виде топографического рельефа, где интенсивность пикселей принимается за высоту. Если эту местность заполнять водой, то сначала заполняются уровни яркости, которые имеют самое низкое значение, а далее будут полностью заполняться «бассейны», имеющие значение яркости на уровень больше, и тогда «бассейны» объединятся, образуя стыки соединения между собой. Эти места отмечаются, как линии водораздела. Это выполняется с помощью удаления шума с применением морфологических операций открытия/закрытия, вычисляется градиент изображения и вычисление Собеля для преобразования уровней серого [1].

С помощью разделения соприкасающихся предметов, можно обнаружить нужные области. Часто для этого используется метод маркерного «водораздела». Эта процедура выполняется с помощью локальной обработки изображения, в зависимости от порога яркости и нахождения линий водораздела, в итоге накладывая на обнаруженные области маски, цвет которых, не сливается друг с другом.

Рассмотрим существующие методы сегментации строк:

1. Проекционные методы

Проекционные методы довольно часто используются в сегментации машинопечатных документов. Однако данные методы могут применяться и для сегментации рукописных текстов с низким перекрытием. Для сегментации строк, как правило, используется вертикальная проекция изображения. Для получения линии профиля исходное изображение представляется в виде двумерного массива, где каждый элемент в массиве представляет собой пиксель, значение которого, равно интенсивности данного пикселя в соответствующей цветовой схеме. Далее осуществляется суммирование значений пикселей вдоль горизонтального направления:

$$profile(y) = \sum_{x=1}^M f(x, y) \quad (1)$$

После получения, кривая профиля может быть сглажена, например, медиальным фильтром или фильтром Гаусса с целью подавления локальных максимумов. Затем происходит анализ кривой профиля, чтобы найти её максимумы и минимумы [2]. Данный метод не позволяет осуществлять фрагментную сегментацию, имеет

большую чувствительность к наклону текста на изображении, короткие и узкие строки будут давать низкие пики на профиле, что является критичным при использовании порогов при сегментации.

2. Методы группировки

Данные методы основаны на нахождении связанных компонентов (фрагментов), на изображении, после чего происходит объединение фрагментов на основании изначально заданных локальных и глобальных критериев, создавая тем самым линии строк [3].

Для рукописного текста, использование данных методов ограничено возможным объединением частей текста из разных строк в одну связную компоненту. Однако возможно использовать модификации этих методов, например, использующие вероятностные карты документа [4] вместо строго связанных компонент.

3. Методы выделения базовых линий

Основная идея данных методов заключается в поиске, так называемой воображаемой линии строки. Таким образом, целью методов является аппроксимация данной линии, и как следствие, восстановление строки.

Примером данного подхода к сегментации строк являются методы, основанные на преобразовании Хафа [5]. Преобразование Хафа позволяет находить на монохромном изображении различные примитивы, такие как плоские кривые или объекты заданной формы. Под монохромным изображением, как правило, поднимется бинарное изображение, состоящее из пикселей двух типов: пикселей фона и пикселей интереса или градиентное изображение, полученное с помощью операторов поиска краёв. Цель преобразования Хафа заключается в выделении кривых, образованных точками интереса.

Поскольку преобразование Хафа позволяет находить прямые линии на изображении, его можно использовать для выделения базовых линий для задач, в которых не слишком искривлены. В работе [6] преобразование Хафа применяется к центрам компонент связности пикселей текста. Такой подход требует, чтобы строки текста были близки к прямым, но зато позволяет выделять строки, расположенные в произвольном месте и идущие под произвольными углами.

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Предлагаемый способ заключается в попытке адаптирования алгоритма сегментации методом водораздела, для использования в сегментации рукописного текста. Блок-схема предлагаемого алгоритма представлена на рис. 1.



Рис. 1. Блок-схема алгоритма

Загрузка изображения и маски.

В качестве исходного изображения будет выступать отсканированный лист с рукописным текстом, представленный на рис. 2.

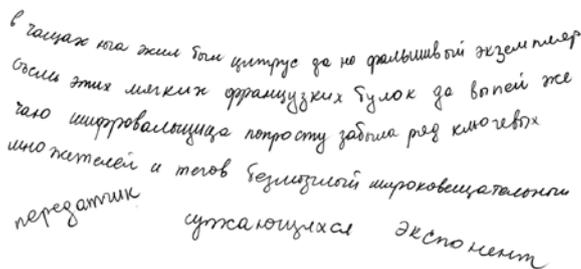


Рис. 2. Исходное изображение

Коррекция наклона изображения

В результате написания, а также оцифровки, рукописный текст может отклоняться от горизонтального положения. Горизонтальное расположение текста существенно упрощает и ускоряет работу алгоритма сегментации.

Для коррекции угла наклона изображения воспользуемся методом выделения центрального региона [3]. Суть данного метода заключается в поиске такого положения исследуемого фрагмента, при котором значение дисперсии средней яркости каждой строки относительно среднего значения яркости всего изображения, будет минимальным.

В данном алгоритме исходное изображение I представляется в оттенках серого, и является двумерным массивом пикселей размером $m \times n$, где каждый пиксель имеет определенную яркость $v_{i,j}$. Яркость пикселя может изменяться в пределах от 0 до 255. Среднее значение яркости для всего изображения будет:

$$v_s(I) = \frac{1}{mn} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n v_{i,j} \tag{1}$$

Далее массив I разбивается построчно на m одномерных массивов L длиной n . Для каждого одномерного массива также можно посчитать среднее значение яркости:

$$v_{si}(L_i) = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n v_{i,j} \tag{2}$$

В заключении вычисляется среднее квадратичное отклонение (дисперсию) средней яркости каждой строчки и столбца от среднего значения всего массива $v_s(I)$:

$$d_L = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (v_{si}(L_i) - v_s(I))^2 \tag{3}$$

Результат после применения коррекции наклона на рис. 3.

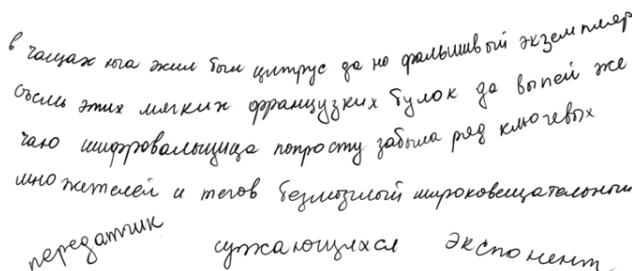


Рис. 3. Изображение после коррекции наклона

Поиск краев изображения

Для нахождения краев изображения используем алгоритм выделения и анализа контуров. Особенность данного метода заключается в выделении границы объекта сегментации на изображении. Граница – это место с резким изменением градиента яркости. Поиск границы может быть осуществлен с помощью методов Санны, Sobel, Prewitt, или Roberts [7].

Среди представленных детекторов наибольшую популярность получил метод выделения границ Санны.

В 1986 г. Джон Ф. Канны разработал алгоритм обнаружения краев для изображений, искажённых шумами. Целью Канны было разработать оптимальный алгоритм обнаружения края, который уменьшал бы вероятность обнаружения ложных краев и выдавал острые края [8].

Осуществим поиск связанных областей, предварительно профильтровав изображение фильтром Гаусса или медиальным фильтром [9] высокой размерности для уменьшения количества связанных объектов. После чего выделим границы как показано на рис. 4.

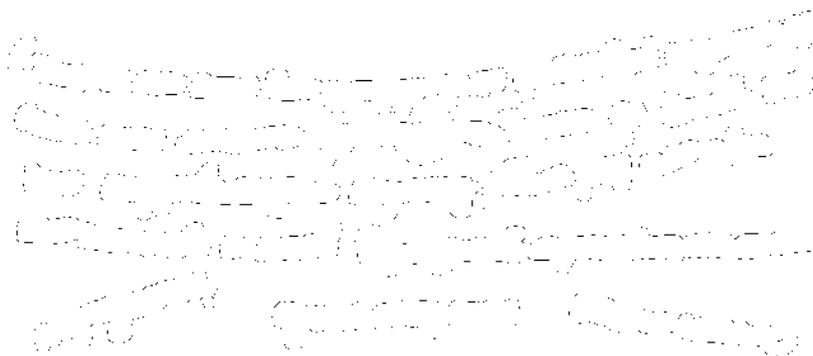


Рис. 4. Результат выделения границ

Сегментация методом водораздела

На данном этапе вычисляется евклидово преобразование расстояния двоичного изображения. Для каждого пикселя в двоичном изображении, преобразование расстояния присваивает число, которое является расстоянием между этим пикселем и ближайшим ненулевым пикселем. После чего, полученное изображение сегментируется методом водораздела.

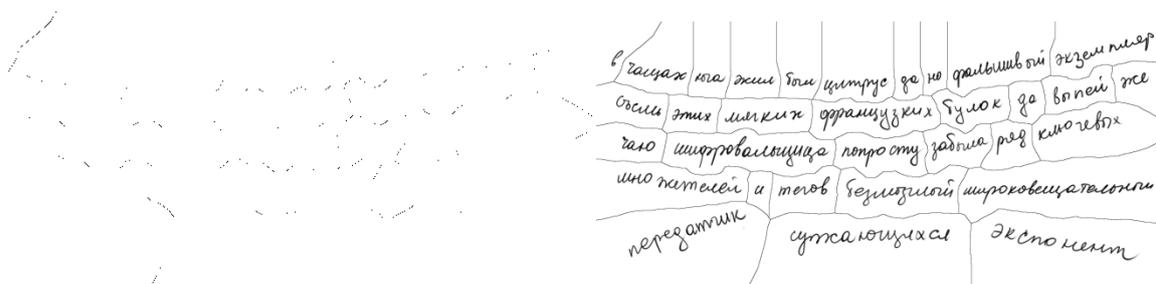


Рис. 5. Результат применения метода водораздела

Поиск и объединение связанных компонентов

После получения сегментируемых фрагментов их необходимо объединить в строки, для упрощения дальнейшей сегментации. Одним из наиболее простых способов объединения, основывается на ключевом недостатке метода сегментации водоразделом, а именно избыточной сегментации. Таким образом, центры фрагментов, относящиеся к одной строке, как правило, располагаются на одном уровне.

Формирование результата

Текущий этап является заключительным. На данном этапе происходит выделение строк на исходном изображении, с помощью умножения масок, полученных на предыдущем этапе, на исходное изображение (рис.6).

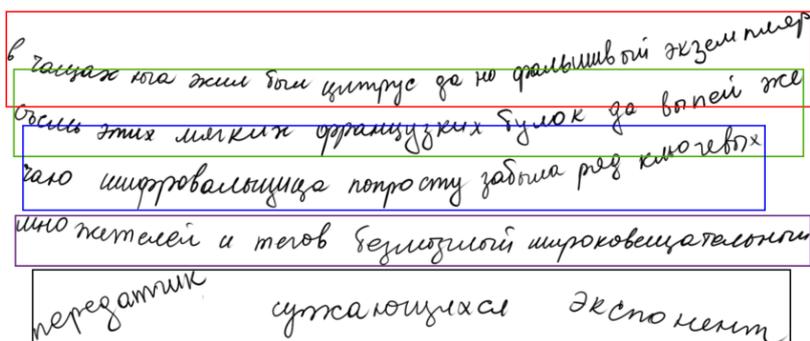


Рис. 6. Конечный результат сегментации

V. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Применение проекционного метода

Построим профиль исходного изображения:

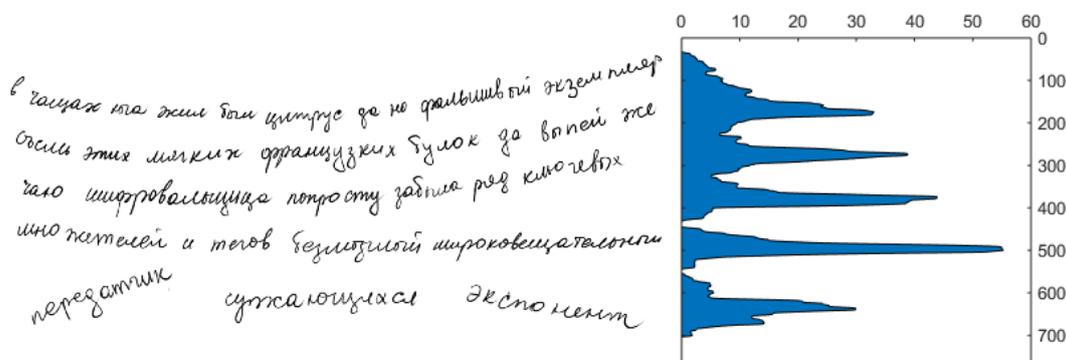


Рис. 7. График вертикального профиля изображения

Как показано на рис. 7, проекционный метод показывает неудовлетворительные результаты. В чистом виде, данный алгоритм позволяет сегментировать 4 и 5-ю строку, поскольку обеспечивается достаточный междустрочный интервал. Сегментация первых 3-х строк осложнена сложной структурой письма. Таким образом, применение данного алгоритма не позволяет корректно сегментировать строки.

2. Применение метода группировки

Осуществим поиск связанных областей, как показано на рис. 8.

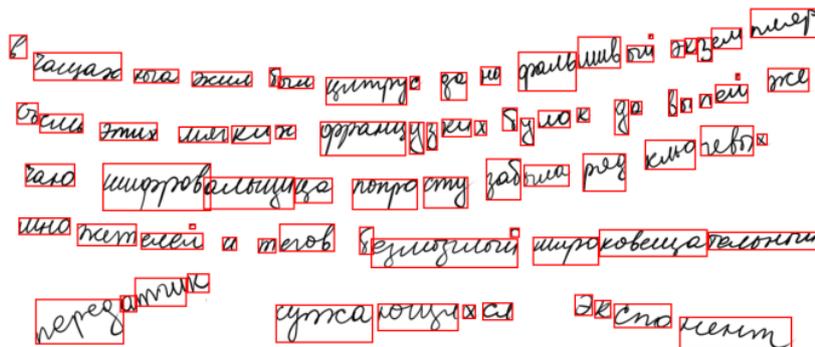


Рис. 8. Результат поиска связанных областей

Далее происходит объединение фрагментов на основании изначально заданных локальных и глобальных критериев, создавая тем самым линии строк.

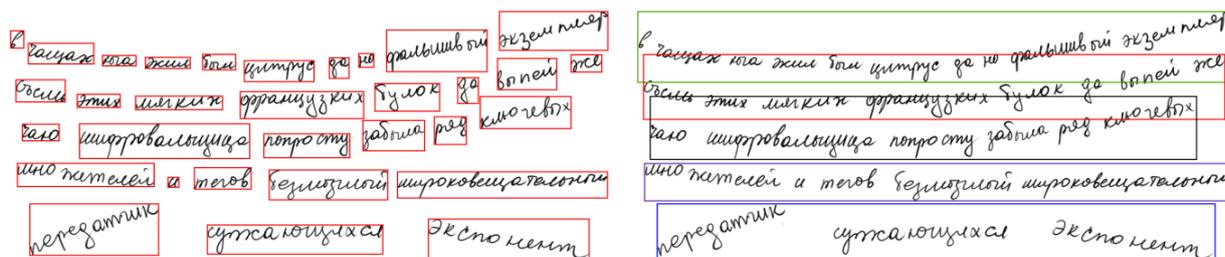


Рис. 9. Результат применения метода группировки

3. Сравнение результатов работы алгоритмов сегментации

Исходя из приведённого анализа, сегментация методом поиска вертикального профиля осложнена малым междустрочным интервалом и сложной линией письма. Таким образом, применение данного алгоритма не позволяет корректно сегментировать строки.

Передоложенный алгоритм показывает результаты сопоставимые с результатами, полученными с применением метода группировки.

Из *достоинств* предложенного метода можно выделить:

- высокая точность сегментации;
- возможность применения в системах рукописного и машинного текста;
- возможность сегментации текстов со сложной линией письма;
- большая избыточность сегментации методом водораздела существенно упрощает извлечение данных;
- простота и наглядность алгоритма.

К *недостаткам* метода можно отнести:

- необходимость предварительной обработки изображения для получения корректного результата;
- необходимость использование алгоритма для корректного объединения сегментов.

VI. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен алгоритм сегментации рукописного текста с использованием метода водораздела. Данный метод позволяет существенно упростить процесс сегментации строк рукописного текста на изображениях со сложной структурой линии письма.

Таким образом, на основе экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что описанный метод сегментации текста, показывает результат сопоставимый с уже известными методами сегментации, и может быть применим для выделения строк и слов в тексте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Журавель И. М. Краткий курс теории обработки изображений. URL: <https://hub.exponenta.ru/post/kratkiy-kurs-teorii-obrabotki-izobrazheniy734> (дата обращения 20.02.2021).
2. Likforman-Sulem Laurence, Zahour Abderrazak, Taconet Bruno. Text line segmentation of historical documents: a survey // International Journal of Document Analysis and Recognition (IJ DAR). 2007. Vol. 9, no. 2-4. P. 123–138.
3. Козлов В. Д. Методы оффлайн-распознавания рукописного текста. М. : Московский государственный университете имени М.В. Ломоносова, 2014. 15 с.
4. Yi Li; Yefeng Zheng, Siemens Corporate Research, Princeton, David Doermann, Stefan Jaeger. Script-Independent Text Line Segmentation in Freestyle Handwritten Documents // IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence. 2008. Vol. 30, Is. P. 1313–1329. DOI: 10.1109/TPAMI.2007.70792.
5. Duda Richard O., Peter E. Hart. Use of the Hough transformation to detect lines and curves in pictures // Communications of the ACM January 1972. Vol. 15, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1145/361237.361242>.
6. Laurence Likforman-Sulem, Anahid Hanimyan, C. Faure. A Hough based algorithm for extracting text lines in handwritten documents // Document Analysis and Recognition: Proceedings of the Third International Conference. 1995. P. 774–777. DOI:10.1109/ICDAR.1995.602017.

7. Горитов А. Н., Яковленко С. И. Выделение на изображении низкого разрешения параметрически задаваемых объектов // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. 2017. № 2. С. 88–90.

8. Canny J. A Computational Approach to Edge Detection // IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence. 1986. № 6. P. 679–698.

9. Шапиро Л., Стокман Дж. Компьютерное зрение = Computer Vision. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006. 752 с.

УДК 544.722+661.666.41+678

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НА ТЕХНИЧЕСКОМ УГЛЕРОДЕ

STUDY OF THE ADSORPTION OF POLYVINYL ALCOHOL ON CARBON BLACK

А. С. Чинкова¹, А. В. Седанова^{1, 2}, М. С. Делягина^{1, 2},
О. А. Кохановская², Л. Г. Пьянова^{1, 2}

¹Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

²Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, г. Омск, Россия

A. S. Chinkova, A. V. Sedanova, M. S. Delyagina, O. A. Kokhanovskaya, L. G. Pyanova
Omsk State Technical University, Omsk, Russia

¹Center for New Chemical Technologies IC SB RAS, Institute of Catalysis SB RAS, Omsk, Russia

Аннотация. Создание углеродных композиционных материалов с использованием водорастворимых полимеров является актуальным направлением прикладной химии. Изучены образцы технического углерода марок П514, N339 методом просвечивающей электронной микроскопии и титриметрическим методом. Проведены исследования адсорбционного взаимодействия в системе технической углерод-поливиниловый спирт. По результатам адсорбции сделан прогноз модуля упругости наполненных техническим углеродом криогелей и определен наиболее перспективный образец технического углерода.

Ключевые слова: технический углерод, поливиниловый спирт, адсорбция, криогели

DOI: 10.25206/2310-4597-2021-1-51-58

I. ВВЕДЕНИЕ

Разработка углеродных композиционных материалов с использованием водорастворимых полимеров, в частности, с использованием поливинилового спирта (ПВС) является до сих пор актуальным вопросом [1–3]. Согласно последним исследованиям установлено, что материалы, полученные на основе углеродных материалов, являются перспективными для применения их в медицине и химической промышленности [4–5].

Исследование равновесия, кинетики и динамики сорбции водорастворимых полимеров на поверхности технического углерода актуально также и в теоретическом плане, с точки зрения изучения закономерностей взаимодействия воды и водных растворов с сетчатыми полимерными системами. Процессы надмолекулярной организации в структуре полимеров, интенсивность взаимодействия молекул воды с макромолекулами в присутствии в такой системе технического углерода (ТУ) являются малоизученными.

При разработке наполненных криогелей требуется предварительно изучить физико-химические свойства технического углерода и получаемых на его основе материалов. Такой подход позволит выбрать наиболее подходящий образец технического углерода для получения криогелей с новыми функциональными свойствами – повышенной прочностью и гидрофобностью.

II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Исследование адсорбционных свойств технического углерода по отношению к поливиниловому спирту. Оценка влияния физико-химических свойств технического углерода на свойства, получаемых на его основе криогелей.

III. ТЕОРИЯ

Криогели поливинилового спирта – это макропористые вязкоупругие полимерные гелевые материалы, получаемые в результате «замораживания – выдерживания в замороженном состоянии – оттаивания» их гидрогелей (рис. 1).

Наполненные криогели представляют собой сложные композиционные системы, содержащие частицы дисперсной фазы, включенные в гелевую матрицу.

Выбор технического углерода в качестве дисперсной фазы в криогелях поливинилового спирта обоснован его доступностью, а также развитой структурой и гидрофобной поверхностью. Такие криогели могут быть использованы: при строительстве гидроизолирующих экранов для предотвращения нежелательной фильтрации воды через днища и стенки гидротехнических сооружений; при добыче и транспортировке нефти; в дорожном и промышленном строительстве.

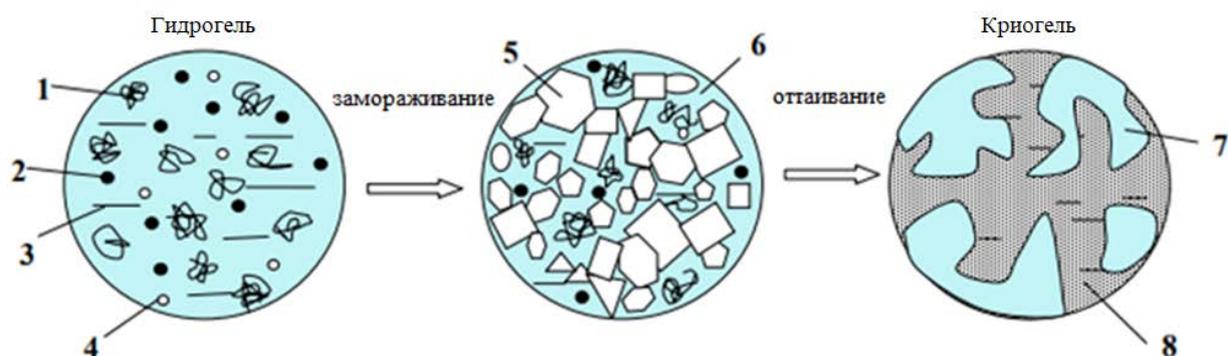


Рис. 1. Схема образования криогелей:

- 1 – полимерный предшественник; 2 – низкомолекулярные вещества или молекулярный предшественник;
3 – растворитель; 4 – инициатор; 5 – поликристаллы замороженного растворителя; 6 – незамерзшая жидкая микрофаза; 7 – полимерная сетка гелевой фазы гетерофазного криогеля; 8 – микропоры

В качестве объектов исследования использовали образцы П514-среднеактивный ТУ (производство ОАО «Туймазыхимуглерод») и N339-активный ТУ (производство ООО «Омсктехуглерод»). Основные физико-химические свойства образцов представлены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Показатели	N339	П514
Удельная внешняя поверхность по адсорбции азота STSA (ASTM D 6556), м ² /г	88	44
Удельная поверхность по адсорбции азота NSA (ASTM D 6556), м ² /г	91	50
Абсорбция дибутилфталата $A_{ДФ}$ (ГОСТ 25699.5-90), см ³ /100г	120	101
Средний диаметр первичных агрегатов (ASTM D 3449-04) M , нм	166	177
Концентрация фенольных групп, мг-экв/г (Boehm)	0,02	0,03
Концентрация карбоксильных групп, мг-экв/г(Boehm)	0,03	0,08
Концентрация хинонных групп, мг-экв/г	0,73	0,03
Среднеарифметический диаметр первичных частиц d_{ca} , нм	24,6	36,1

В работе использовали среднемолекулярный поливиниловый спирт изотактической структуры марки Сандиол 1399м (КНР, фирма Sandy), он обладает высокой скоростью набухания и большей вязкостью водных растворов. Физико-химические свойства ПВС Сандиол марки 1399м представлены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПВС ПО ГОСТ 10779-78

Физико-химические показатели	Значения показателей
Внешний вид	Порошок белого цвета
Растворимость в воде, %	99,5
Концентрация водородных ионов, рН	6,5
Степень полимеризации	1300

Для определения морфологических параметров агрегатов технического углерода использовали метод просвечивающей электронной микроскопии. Анализ основан на получении ЭМ изображений первичных агрегатов технического углерода с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 (JEOL, Япония) с пространственным разрешением 0,19 нм и ускоряющем напряжением 100 кВ [6, 7]. Источником электронов служил нагреваемый катод из гексаборида лантана. Обработку ЭМ-изображений осуществляли в программе *Image Tool* [8].

Определение карбоксильных и фенольных (протоногенных) групп проводили титриметрическим методом Воеһм Н.Р. [9]. Метод заключается в проведении их селективной нейтрализации основаниями разной силы.

Суммарное количество карбоксильных и фенольных групп $C_{ПГ}$ и карбоксильных групп $C_{КГ}$ в мг-экв/г рассчитывали по формулам:

$$C_{КГ} = (V_{хол} - V_{раб}) N \cdot V_{исх} / V_{ф} \cdot m_{дг} \quad (1)$$

$$C_{ПГ} = (V_{хол} - V_{раб}) N \cdot x \cdot V_{исх} / V_{ф} \cdot m_{дг} \quad (2)$$

где $V_{раб}$ и $V_{хол}$ – объем кислоты, пошедшей на титрование в рабочем и холостом опытах, см³;

$V_{ф}$ и $V_{исх}$ – объемы фильтрата и исходного раствора (Na₂CO₃ или гидроокиси калия), взятые на титрование, см³;

$m_{дг}$ – масса технического углерода, г;

N – нормальность раствора соляной кислоты.

Концентрацию фенольных групп определяли по формуле:

$$C_{ФГ} = K_{ПГ} - C_{КГ} \quad (3)$$

Хинонные группы определяли по их окислительно-восстановительной реакции с хлоридом олова [10].

Содержание хинонов $C(XГ)$ в мг-экв/г определяли по формуле

$$C(XГ) = \frac{(V_1 - V_2) N_{I_2} \times V_{SnCl_2}}{m_{дг} \times a} \quad (4)$$

где V_{SnCl_2} – объем раствора SnCl₂, см³;

V_1 – объём 0,01 н. раствора I₂, пошедшего на титрование избытка SnCl₂ в холостом опыте, см³;

V_2 – объём 0,01 н. раствора I₂, пошедшего на титрование избытка SnCl₂, после взаимодействия с техническим углеродом;

N_{I_2} – концентрация раствора йода, мг-экв/г;

$m_{дг}$ – навеска технического углерода, г;

a – аликвотная часть фильтрата для титрования (1 см³).

Концентрацию полимера до и после адсорбции определяли оптическим методом на лабораторном интерферометре ЛИР-2. Для построения калибровочного графика для ЛИР-2 готовили водные растворы ПВС (общая масса каждого раствора ~ 10 г) с концентрацией от 0 до 10 мг/г, разбавлением рабочего раствора ПВС с концентрацией $C_0 \sim 10$ мг/г весовым методом с точностью до 0,0002 г. Точную концентрацию C_i растворов ПВС, в мг/г, для калибровочного графика рассчитывали по формуле:

$$C_i = (m_3/m_3 + m_4) \cdot C_0, \quad (5)$$

где m_3 и m_4 – массы раствора ПВС с концентрацией C_0 и воды, г.

Затем калибровочные растворы в порядке возрастания концентрации помещали в левую кювету интерферометра с толщиной поглощающего слоя 10 мм и измеряли разницу показателей преломления относительно дистиллированной воды, помещенной в правую кювету интерферометра.

По полученным данным строили калибровочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию раствора ПВС в мг/г, а по оси ординат – показания интерферометра, и определяли коэффициенты уравнения для расчёта равновесной концентрации.

Адсорбционные исследования ПВС образцами технического углерода проводили по методу Киплинга с последующим извлечением растворителя и количественным определением не связанного с техническим углеродом полимера [11].

Навеску адсорбента рассчитывали, исходя из условия:

$$m_n / (m_{\text{дв}} * S_{\text{вн}}) = 1, \quad (6)$$

где m_n и $m_{\text{дв}}$ – массы раствора полимера и адсорбента соответственно, г;

$S_{\text{вн}}$ – удельная внешняя поверхность адсорбента, м²/г;

1 – плотность адсорбционного слоя на поверхности технического углерода, г/м².

В ампулу вносили водный раствор полимера и адсорбент и помещали её в выносную емкость термостата, установленную на механическом встряхивателе с частотой колебаний платформы 1,7-2,2 Гц и амплитудой колебаний 28 ± 2 мм, и выдерживали при 298 ± 1 К в течение разных промежутков времени. Концентрацию полимера C_i находили с помощью лабораторного жидкостного интерферометра ЛИР-2 по калибровочному графику.

Через определенные промежутки времени проводили отбор и анализ проб растворов ПВС, отделяя адсорбент центрифугированием. Концентрацию растворов полимера определяли по уравнению калибровочного графика.

Величину удельной равновесной адсорбции полимеров техническим углеродом (Γ_p , мг/г) рассчитывали по формуле [12]:

$$\Gamma_p = \frac{m_n \times (C_0 - C_p)}{m_{\text{дв}}}, \quad (7)$$

где C_0 и C_p – концентрация раствора полимера до и после адсорбции, мг/г;

Полученные изотермы спрямляли в координатах уравнений БЭТ для определения величин предельной адсорбции Γ_∞ . Величину предельной адсорбции (Γ_∞), и константу адсорбции (k) определяли из линейных

участков изотерм, построенных в координатах уравнения БЭТ $\frac{\frac{C}{C_s}}{\Gamma(1 - \frac{C}{C_s})} = f \frac{C}{C_s}$. Тангенс угла наклона $\text{tg } \alpha$ та-

кой прямой к оси $\frac{\frac{C}{C_s}}{\Gamma(1 - \frac{C}{C_s})}$ выражал величину $(k-1)/k \cdot \Gamma_\infty$, а отрезок, отсекаемый ею на этой оси, равен $(k \cdot \Gamma_\infty)^{-1}$.

В результате сорбции ПВС на поверхности технического углерода образуется слой полимера. По аналогии с моделью межфазного слоя эластомернаполненного композита, он состоит из адсорбционного слоя, непосредственно примыкающего к техническому углероду (h_1) и промежуточного слоя полимера (h_2), характеризующего несколько большей вязкостью, чем полимер свободного объёма.

Толщину 1-го адсорбционного слоя определяли из величин предельной адсорбции, рассчитанных из уравнения БЭТ по формуле [12]:

$$h_1 = \Gamma_\infty / \rho_{\text{ПВС}}, \quad (8)$$

где Γ_∞ – величина предельной адсорбции ПВС техническим углеродом, кг/м², $\rho_{\text{ПВС}}$ – плотность ПВС, равная 1290 г/м³.

Модуль упругости (G , кПа) рассчитывали по уравнению $y = 12,61e^{0,0294x}$, где x – толщина 1-го адсорбционного слоя (h_1 , нм) [12].

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Изучены образцы технического углерода марок П514, N339 методом просвечивающей электронной микроскопии и титриметрическим методом. С помощью просвечивающей электронной микроскопии (электронный микроскоп JEM-2100) изучена морфология частиц ТУ (рис. 2–3).

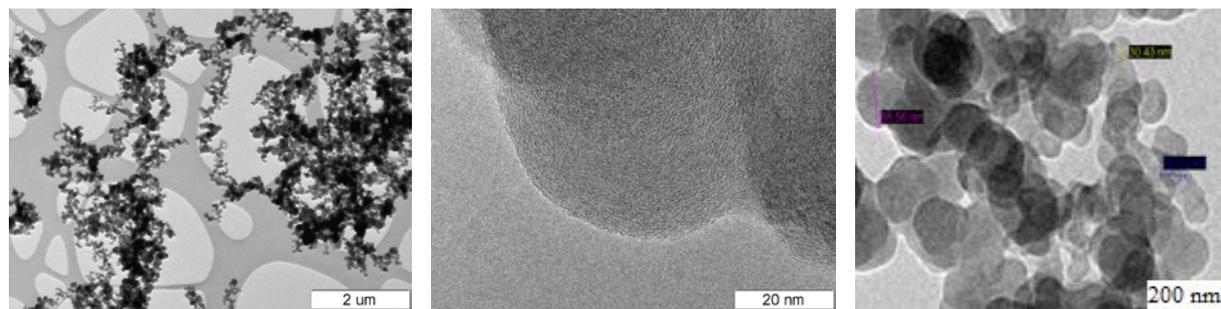


Рис. 2. Электронная микроскопия ТУ марки П514

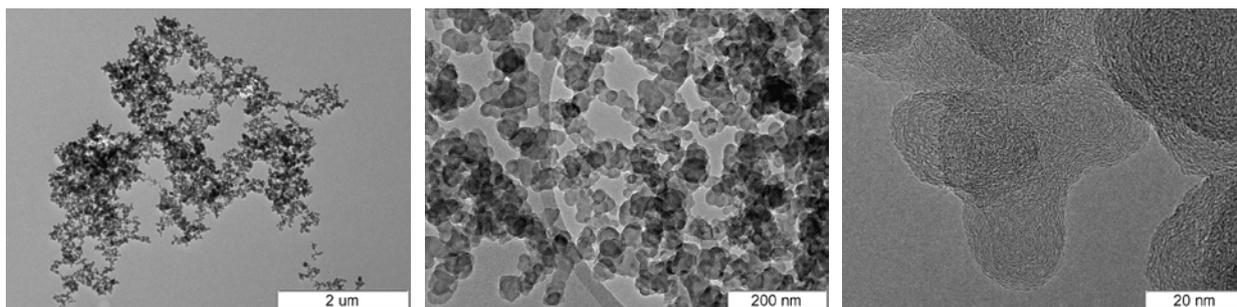


Рис. 3. Электронная микроскопия ТУ марки N339

Титриметрическим методом определен функциональный состав образцов ТУ, представленный в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ СОСТАВ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Наименование образцов	Содержание кислородсодержащих групп, мг-экв/г		
	Карбоксильные	Фенольные	Хинонные
П514	0,03	0,08	0,03
N339	0,02	0,03	0,74

Проведены исследования адсорбционного взаимодействия в системе технический углерод-поливиниловый спирт. По результатам исследований построены зависимости адсорбции ПВС от времени (рис. 4) и от равновесной концентрации (рис. 5).

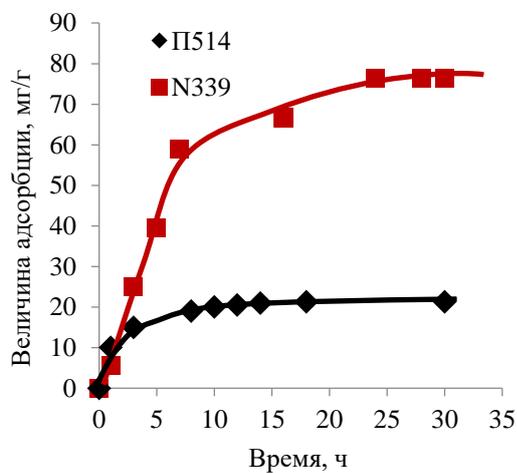


Рис. 4. Зависимость величины адсорбции ПВС от времени контакта с ТУ

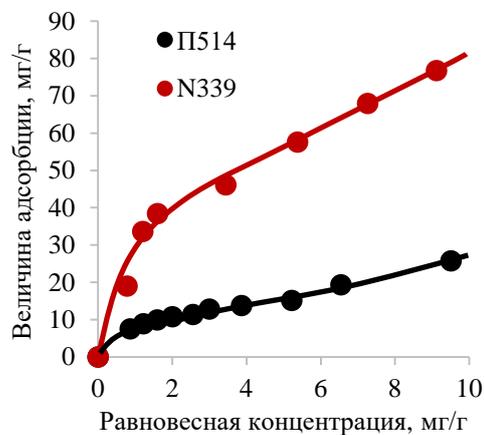


Рис. 5. Зависимость величины адсорбции ПВС от равновесной концентрации

Проведено спрямление изотерм адсорбции ПВС образцами технического углерода марок П514 и N339 в координатах уравнений БЭТ. Из уравнения БЭТ рассчитаны значения параметров адсорбции и коэффициенты корреляции (r^2) прямолинейных уравнений адсорбции (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4
ЗНАЧЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ АДСОРБЦИИ, РАССЧИТАННЫХ ИЗ УРАВНЕНИЯ БЭТ
И КОЭФФИЦИЕНТЫ КОРРЕЛЯЦИИ (R^2) ПРЯМОЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ АДСОРБЦИИ

Образец	Γ_{∞} , мг/г, рассчитанное из уравнений	k , рассчитанное из уравнений	h_1 , нм	R^2	G , кПа
	БЭТ	БЭТ			
П514	14,8	18,3	23	0,99	30
N339	51,5	2,7	44	0,93	46

Проведено прогнозирование модуля упругости (рис. 6) наполненных техническим углеродом криогелей по толщине 1-го адсорбционного слоя.

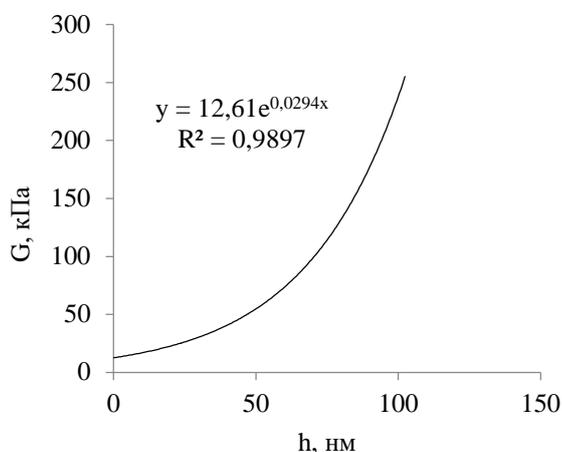


Рис. 6. Прогнозирование модуля упругости, наполненных техническим углеродом криогелей по толщине 1-го адсорбционного слоя

V. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электронные микроскопические снимки образцов технического углерода сделаны при различном увеличении, что дает наглядное представление о размере частиц ТУ. На снимках видно, что ТУ состоит из отдельных частиц довольно правильной сферической формы, представляющие собой мельчайшие условные шарики. По данным снимкам определяли средний размер частиц. Размер частиц технического углерода П514 составляет от 30 до 67 нм, а для N339 – 20-50 нм. Известно, что чем меньше размер частиц, тем большей дисперсностью обладает ТУ.

На электронных микроскопических снимках видно, что отдельные частицы технического углерода сгруппированы в агрегаты, которые имеют вид разветвленных трёхмерных цепей. Видно, что образец N339 имеет более разветвленную структуру, чем П514. Известно, что чем больше таких цепей и их разветвлений, тем большей структурностью обладает ТУ. Наличие цепочечной структуры является важным свойством, и чем ярче она выражена, тем большую жесткость, упругость ТУ придает конечной продукции.

По результатам электронной микроскопии можно сделать вывод, что образец N339 обладает большей дисперсностью и структурностью по сравнению с образцом П514.

Согласно результатам титриметрического метода на поверхности образца ТУ N339 имеются хинонные группы в количестве 0,74 мг-экв/г.

Для количественного определения концентрации ПВС до и после адсорбции использовали оптический метод исследования с применением интерферометра ЛИР-2. Сущность данного метода заключается в определении разности показателей преломления, исследуемого и сравниваемого растворов (вода) по величине смещения интерференционной картины с помощью прибора интерферометра ЛИР-2.

Известно, что макромолекулы полимера адсорбируются из растворов на твердой поверхности за счет образования контактов с ней. При этом мобильность полимерной цепи сохраняется, хотя ее часть связана с твердой поверхностью и может даже образовывать несколько слоев [13]. Первый слой удерживается водородной связью, последующие – гидрофобными взаимодействиями [14]. Толщина адсорбционного слоя зависит от значения адсорбции, но не от молекулярной массы полимера [15]. Анализ литературных данных показал, что толщина слоя ПВА может быть как 150 нм [15], так и 500 нм [16].

Проведенные исследования адсорбционного взаимодействия в системе технический углерод-поливиниловый спирт на исследуемых образцах ТУ показали, что время равновесия для образца П514 устанавливается в течение 10 ч (рис. 4). Для образца N339 время равновесия устанавливается за 25 ч, но при этом величина адсорбции для данного образца в 3 раз выше, чем для образца П514. Разное время установления равновесия можно объяснить тем, что образец N339 имеет почти в 2 раза больше поверхность, чем П514.

На рис. 5 видно, что для образца П514 в течение суток значение адсорбции составило 25 мг/г, а для образца N339 - 75 мг/г. Таким образом, значение адсорбции для образца N339 в 3 раз больше, чем для образца П514. Вид построенных адсорбционных кривых для исследуемых образцов, согласно литературным данным, описывает чаще всего физическую адсорбцию на твердой поверхности.

Изотермы спрямляли в координатах уравнений БЭТ и определяли величину предельной адсорбции Γ_{∞} . Из уравнения БЭТ рассчитаны значения параметров адсорбции и коэффициенты корреляции (r^2) прямолинейных уравнений адсорбции (таб. 4). Величина предельной адсорбции Γ_{∞} для ТУ N339 в 3,5 раза больше, чем для П514, а толщина слоя в 1,9 раз выше.

По результатам адсорбции ПВС на образцах ТУ можно предварительно оценить модуль упругости криогелей, получаемых на их основе. Согласно проведенным расчетам установлено, что модуль упругости для криогеля, наполненного техническим углеродом П514, составит 30кПа, а для образца N339 – 46кПа соответственно.

Таким образом, наиболее перспективным образцом в качестве наполнителя криогеля, для повышения его упруго-прочностных свойств, может быть технический углерод N339.

VI. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований показали, что образец технического углерода N339 является наиболее перспективным и позволяет адсорбировать на своей поверхности большее количество поливинилового спирта. Основное преимущество образца технического углерода N339 в том, что он обладает большей удельной площадью поверхности ($NSA(N339) = 91 \text{ м}^2/\text{г}$, $NSA(П514) = 50 \text{ м}^2/\text{г}$), в том числе и внешней ($STSA(N339) = 88 \text{ м}^2/\text{г}$, $STSA(П514) = 44 \text{ м}^2/\text{г}$). То есть образец N339 обладает большей дисперсностью и структурностью по сравнению с образцом П514. Кроме того, на поверхности технического углерода N339 присутствуют хинонные группы в количестве 0,74 мг-экв/г. Вследствие чего адсорбционная способность технического углерода марки N339 по отношению к ПВС в 3 раза выше, чем для марки П514, хотя время равновесия в системе устанавливается дольше (в течение суток).

По результатам адсорбции ПВС на исследуемых образцах ТУ установлено, что модуль упругости для криогеля, наполненного техническим углеродом П514, составляет 30кПа, а для образца N339 – 46кПа соответственно. Наиболее перспективным образцом в качестве наполнителя криогеля может быть технический углерод N339.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ. БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А. А., Аникеева А. А., Адамова Л. В., Андреева В. М., Кузьмина Т. А., Цилипоткина М. В. Влияние температуры на растворимость поливинилового спирта в воде // Высокомолекулярные соединения. 1999. Серия А. Т. 13. Вып 3. С. 659–665.
2. Остроушко А. А., Вилкова Н. В., Попова К. А. Изучение процессов образования молекулярных суперкомплексов анионов d-металлов с поливиниловым спиртом в водных растворах // Журнал неорганической химии. 2000. Т. 45. Вып 4. С. 712–718.
3. Пахомов П. М., Хижняк С. Д., Nordmeier E., Nierling W., Lechner M. D. Процессы структурообразования в водных растворах поливинилового спирта // Высокомолекулярные соединения. 1999. Серия А. Т. 41. Вып 6. С. 1035–1039.

4. Zhang H., Zhang J. The preparation of novel polyvinyl alcohol (PVA)-based nanoparticle/carbon nanotubes (PNP/CNTs) aerogel for solvents adsorption application // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2020. Vol. 569. P. 254–266.
5. Varga M., Stehlik S., Kaman O., Izak T., Domonkos M., Lee D.S., Kromka A. Templated diamond growth on porous carbon foam decorated with polyvinyl alcohol-nanodiamond composite // *Carbon*. 2017. Vol. 119. P. 124–132.
6. Стрижак Е. А., Раздьяконова Г. И., Филиппева А. А., Неделькин В. И. Исследование однородности дисперсного технического углерода как наполнителя резин методами световой, сканирующей атомно-силовой и электронной микроскопией // *Каучук и резина*. 2009. № 6. С. 18–19.
7. Томас Г., Горинж М. Дж. Просвечивающая электронная микроскопия материалов: пер. с англ. / Под ред. Б. К. Вайнштейна. М: Наука, 1983. 320 с.
8. ASTM D 3849-07 Standard test method for carbon black – morphological characterization of carbon black using electron microscopy. 2020.
9. Borah D., Satokawa S., Kato S., Kojima T. Characterization of chemically modified carbon black for sorption application // *Applied Surface Science*. 2008. № 254. P. 3049–3056.
10. Кохановская О. А. Метод оценки содержания хинонных групп на поверхности дисперсного углерода // *методы исследования состава и структуры функциональных материалов: матер. 1-я Всерос. науч. конф. Новосибирск, 11-16 октября 2009 г.* С. 200.
11. Kipling J. J. Adsorption from solutions of Non-Electrolytes. Academic Press, London, 1965. 340 p.
12. Кохановская О. А. Изучение влияния морфологии и физико-химических свойств дисперсного углерода на процесс образования наполненных гелевых матриц на основе водорастворимых полимеров: дис. ... канд. хим. Наук. Омск, 2012. 159 с.
13. Patat F., Schliebener C. Die adsorption von makromolekullen I // *Makromol. Chem*. 1957. № 44/46. P. 643–669.
14. Гельфман М. И., Ковалевич О. В., Юстратов В. П. Коллоидная химия. СПб.: Лань, 2003. 332 с.
15. Patat F., Killinann E., Schliebener C. Die adsorption von makromolekullen III // *Angewandte macromolekulare chemie*. 1961. № 49. P. 200–214.
16. Tuijnman C. A. F., Hermans J. J. Precision viscometry of polyvinyl acetate in toluene // *Journal of polymer science*. 1927. № 25. P. 385–401.

УДК 546.05

ОСТЕОИНДУКТИВНЫЕ ГРАНУЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА, ВОЛЛАСТОНИТА И ЖЕЛАТИНА

OSTEOINDUCTIVE GRANULES BASED ON HYDROXYAPATITE, WOLLASTONITE AND GELATIN

А. Е. Шевченко^{1,2}, А. П. Солоненко², Е. С. Чиканова^{2,3}

¹*Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия*

²*Омский государственный медицинский университет, г. Омск, Россия*

³*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, г. Омск, Россия*

A. E. Shevchenko^{1,2}, A. P. Solonenko², E. S. Chikanova^{2,3}

¹*Omsk State Technical University, Omsk, Russia*

²*Omsk State Medical University, Omsk, Russia*

³*Omsk State University named after F.M. Dostoevsky, Omsk, Russia*

Аннотация. Актуальной задачей современного медицинского материаловедения является разработка и создание остеоиндуктивных биоматериалов, предназначенных для восстановления и замещения костных дефектов. В данной работе по суспензионной технологии, основанной на принципе несмешивающихся жидкостей, из керамических порошков, содержащих гидроксиапатит и волластонит в различных пропорциях, и желатина, выполняющего роль связующего полимера, получена серия гранулированных композитов, которые имеют сферическую форму и полидисперсный состав. Полученные материалы могут быть использованы в травматологии и ортопедии для заполнения костных дефектов.

Ключевые слова: биоматериалы, композиты, гранулы, гидроксиапатит, волластонит, желатин

DOI: 10.25206/2310-4597-2021-1-58-63

I. ВВЕДЕНИЕ

Одним из направлений современного медицинского материаловедения является разработка и получение остеоиндуктивных материалов для заполнения и восстановления костных дефектов, возникающих в результате травм и болезней. В настоящее время определяющим в медицине стал регенеративный подход, согласно которому организм способен сам восстановить повреждение, если пометить в место дефекта биodeградируемый материал определенной архитектуры, состоящий из биологически совместимых с организмом компонентов [1, 2]. Для этой цели перспективно использование композитных сферических гранул на основе биосовместимых веществ. Сферическая форма материалов позволяет плотно заполнять костные полости за счёт использования частиц различных размеров, предотвращая при этом слипание и унос частиц материала [3]. Также возможно введение в меж- и внутригранульное пространство лекарственных веществ для их пролонгированного выделения в месте имплантации.

Гранулы могут быть изготовлены различными способами. В их числе распылительная сушка, закалка в жидкости, гидротермальный синтез [4]. В работе [5] описан способ получения гранул-микросфер методом электроспиннинга. Также гранулы получают размолотом брикета (спрессованный или обожжённый материал) с последующим рассевом или окатыванием в тефлоновом грануляторе тарельчатого типа [6]. Известен метод изостатического прессования порошка при давлении 100 – 200 МПа с последующим дроблением блоков [7]. Наиболее интересен способ получения пористых сферических гранул по суспензионной технологии, основанной на эффекте несмешивающихся жидкостей [8]. При этом, как правило, получают суспензию биосовместимого порошка и связующего полимера (желатин, коллаген, хитозан и т.д.), которую затем вводят в диспергирующую среду, в качестве которой чаще всего выступает растительное масло, и перемешивают, в результате чего, под действием сил поверхностного натяжения, образуются гранулы.

Анализ литературных данных показал, что основными компонентами минеральной составляющей гранул являются фосфаты кальция, чаще всего гидроксипатит (ГА, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Однако, предполагается, что более эффективно использование в качестве основы материалов из смесей фосфатов кальция с другими биосовместимыми веществами, в числе которых силикаты кальция, которые провоцируют процесс образования новой костной ткани за счет постепенного растворения в среде организма [9]. Поэтому актуально получение биокомпозитов, в частности гранул, на основе смесей фосфатов и силикатов кальция.

II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Задача данной работы – получение и исследование гранул на основе ГА, волластонита (ВТ, $\beta\text{-CaSiO}_3$) и желатина с различными пропорциями компонентов минеральной составляющей.

III. ТЕОРИЯ

Для получения гранул использовали керамические порошки с варьируемым содержанием ГА и ВТ, синтезированные согласно методике, представленной в работе [10]. Некоторые характеристики используемых порошков представлены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1
ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ, ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ДЛЯ СИНТЕЗА ГРАНУЛ

Соотношение ГА/ВТ, масс. %	Ca/(P+Si)	D_{median} , мкм ¹	D (ГА), нм ²	D (ВТ), нм ³
80/20	1.57 ± 0.02	87.7	12.4	-
60/40	1.39 ± 0.02	99.0	11.9	9.5
50/50	1.30 ± 0.05	103.6	11.4	12.2
40/60	1.24 ± 0.04	110.7	11.0	11.0
20/80	1.10 ± 0.01	133.8	12.2	10.8
0/100	0.99 ± 0.01	133.3	-	13.1

¹ D_{median} – медианный размер частиц образца,

² D (ГА) – размер кристаллитов ГА,

³ D (ВТ) – размер кристаллитов ВТ.

Гранулы синтезировали по схеме, показанной на рис. 1. Керамические порошки с заданным массовым соотношением ГА и ВТ массой 1 г смешивали с 1.25 - 2.0 мл 15 % водного раствора желатина, разогретого до температуры 40 °С, и быстро перемешивали до образования однородной суспензии. Полученную сметанообразную массу вводили по каплям в растительное масло, перемешиваемое при помощи магнитной мешалки со скоростью 850 об/мин. Сформировавшиеся гранулы охлаждали, отмывали от масла этиловым спиртом и сушили при температуре 25 °С в течение 24 часов. Затем образцы высушивали при 100 °С в течение 2 часов и исследовали с применением группы физико-химических методов.

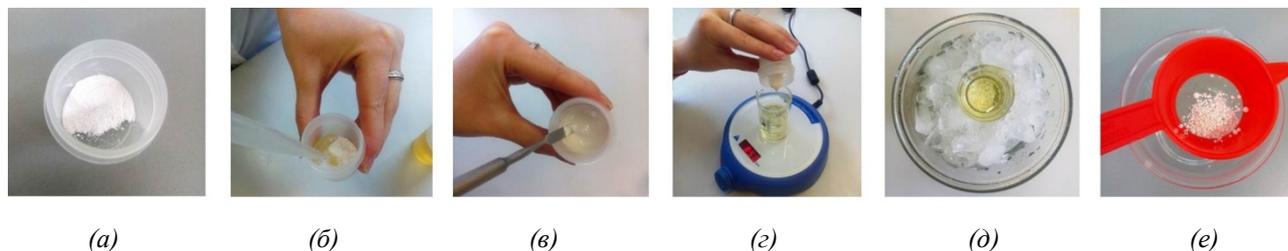


Рис. 1. Схема получения гранул:

а – подготовка порошка, б – прибавление желатина, в – смешение порошка и желатина, г – прикапывание суспензии к маслу при перемешивании, д – выдерживание гранул на холоде, е – отмывка гранул от масла и высушивание на воздухе

Фазовый состав полученных гранул исследовали с помощью рентгенофазового анализа (РФА), который выполняли на дифрактометре «XRD-7000» (Shimadzu). ИК-спектры поглощения образцов (в виде таблеток с KBr) регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре «ФТ-801» (Simex). Запись спектров проводили в области от 4000 до 500 см^{-1} . Для получения, обработки и расшифровки инфракрасных спектров использовали программу «ZaIR 3.5». Дисперсный состав гранул, формирующихся в результате синтеза из порошков различного состава, определяли при помощи ситового анализа. Для этого образцы рассеивали на серии лабораторных сит с размерами ячеек от 0.5 до 4 мм.

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

По описанной методике из синтетических порошков с различным массовым содержанием ГА и ВТ получены гранулы сферической формы, внешний вид которых представлен на рис. 2. Размеры гранул варьируют в диапазоне от 0.2 до 5 мм. Основная фракция имеет размеры от 0.5 до 2 мм (рис. 3).

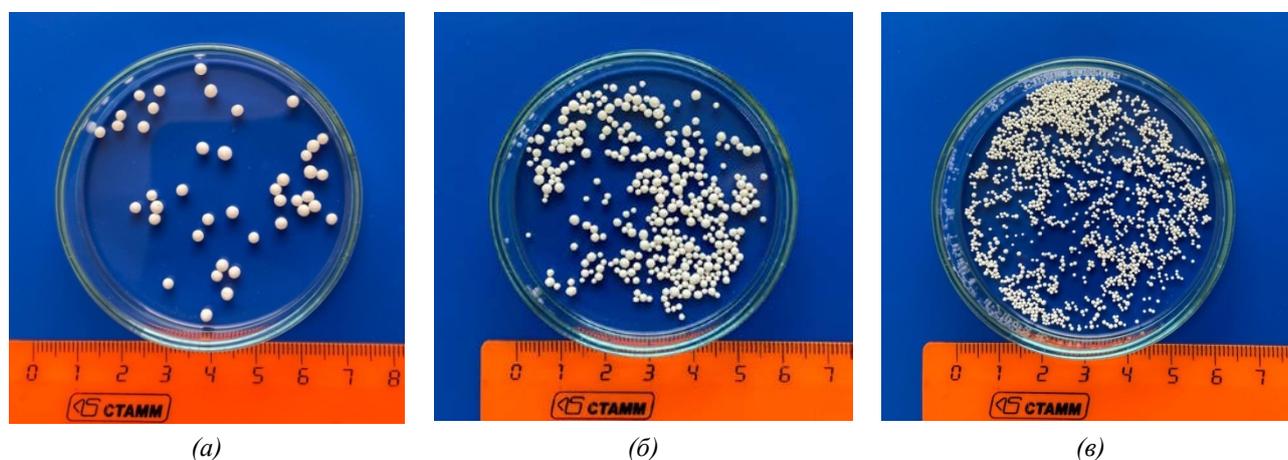


Рис. 2. Внешний вид гранул, просеянных через сита с диаметром ячеек 2 мм (а), 1 мм (б), 0.5 мм (в)

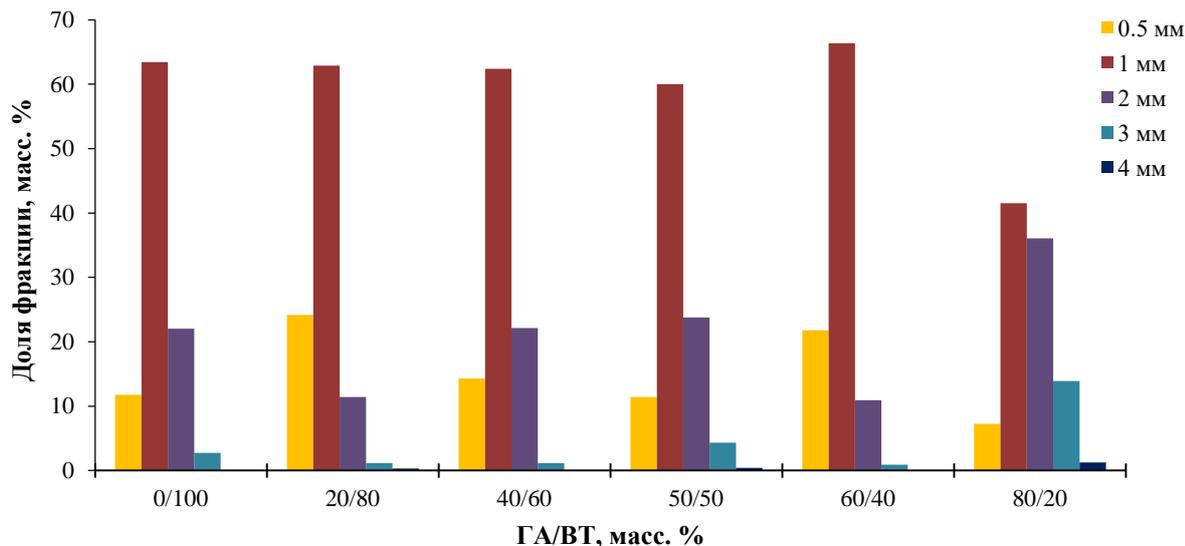


Рис. 3. Дисперсный состав гранул из керамических порошков различного состава

Методом РФА выполнено исследование фазового состава гранул (рис. 4). Установлено наличие на дифрактограммах всех основных пиков ГА и ВТ, а также гало в области $20^\circ - 24^\circ$, соответствующее желатину [11].

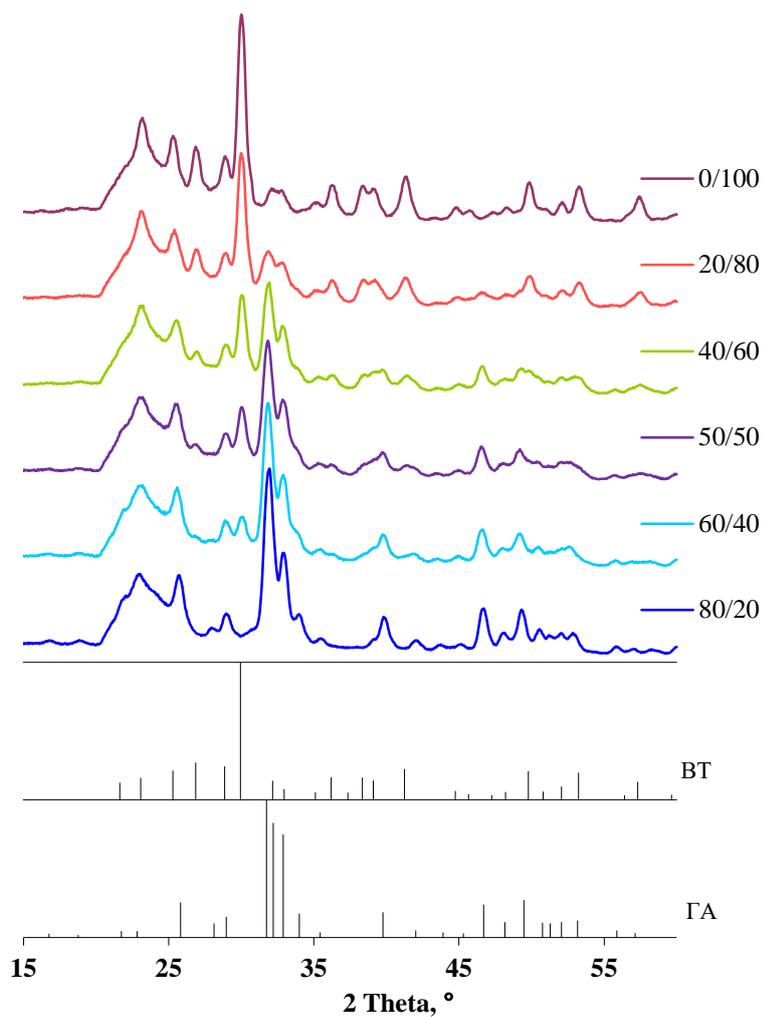


Рис. 4. Дифрактограммы гранул из порошков с различным соотношением ГА/ВТ

ИК-спектры гранул из порошков с различным соотношением ГА/ВТ, а также их компонентов (ГА, ВТ и желатина) представлены на рис. 5. Присутствие на ИК-спектрах образцов пиков солей и полимера указывает на то, что все исходные компоненты входят в состав гранул без изменений.

V. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данной работе из керамических порошков, содержащих смесь ГА и ВТ в различных соотношениях, и желатина получена серия композитных гранул, синтез которых проводился по суспензионной технологии, основанной на принципе несмешивающихся жидкостей. Предполагается, что варьирование содержания ГА и ВТ в составе гранул позволит регулировать скорость растворения биоматериала в среде организма, что актуально в рамках регенерационного подхода.

Исследование полученных материалов методами РФА и ИК-Фурье-спектроскопии показало, что они состоят из ГА, ВТ и желатина и не содержат в своём составе примесных компонентов, т.е. в процессе их изготовления не происходит превращений исходных компонентов. Также по дифрактограммам видно, что с увеличением содержания апатита в составе композитов, характерные для него рефлексы (31.9° , 32.9° и 34.0° по 2θ) становятся более выраженными. В свою очередь, интенсивность пиков, указывающих на присутствие фазы ВТ, уменьшается. В области $20^\circ - 24^\circ$ по 2θ фиксируется пологий пик, соответствующий желатину [11].

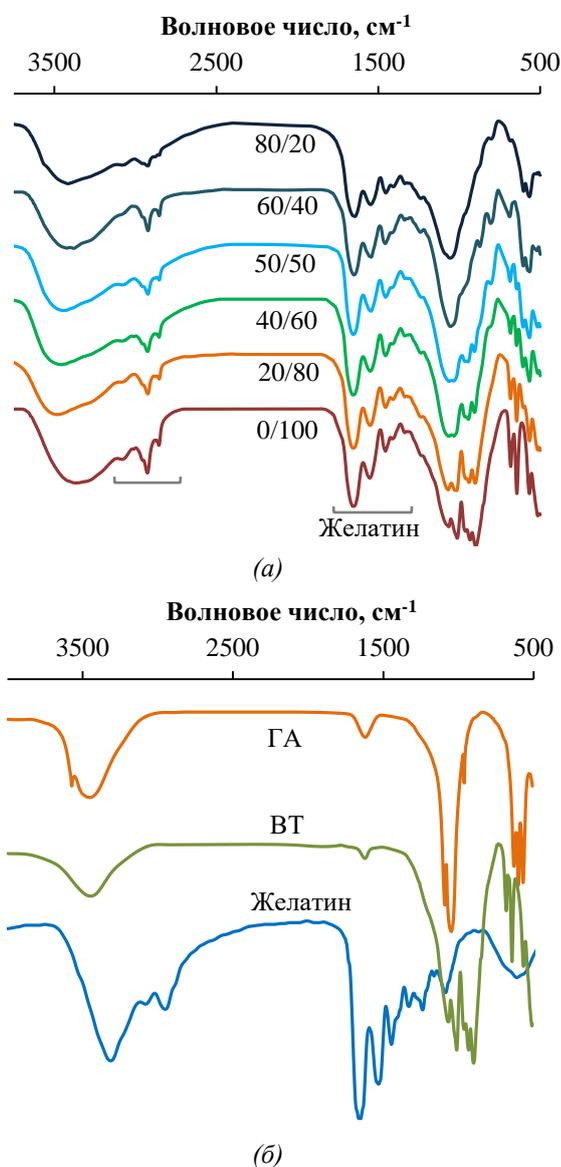


Рис. 5. ИК-спектры гранул из порошков с различным соотношением ГА/ВТ (а) и компонентов гранул (б)

На ИК-спектрах гранул (рис. 5) фиксируются основные полосы поглощения валентных и деформационных колебаний функциональных группировок, характерных для ГА, ВТ и желатина. Максимумы поглощения, вызванные валентными колебаниями связей O–P–O при 565 и 603 см⁻¹ и симметричными деформационными колебаниями P–O в PO₄-тетраэдрах при 962, 1040 и 1090 см⁻¹ указывают на присутствие ГА в составе гранул [12]. Также в ИК-спектрах композитов наблюдаются моды деформационных колебаний O–Si–O при 565 см⁻¹, валентные симметричные колебания Si–O–Si при 600 - 800 см⁻¹, асимметричные валентные колебания связей Si–O в тетраэдрах SiO₄ при 850 - 1100 см⁻¹ и валентное асимметричное колебание Si–O–Si при 1200 см⁻¹, соответствующие ВТ [13]. Для желатина характерны основные полосы поглощения, вызванные колебаниями карбоксильных группировок в желатине I типа в области 1260 - 1400 см⁻¹; при 1550 см⁻¹ наблюдается полоса деформационных колебаний связей N–H в амиде II, а максимум поглощения в области 3270 - 3370 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям связей N–H; полосы деформационных колебаний связей N–H и валентные колебания связей C=O и O–H проявляются при 1650 см⁻¹; дублет при 2880 и 2940 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям связей C–H и N–H [14]. Данные ИК-Фурье-спектроскопии согласуются с результатами РФА и указывают на отсутствие примесных компонентов в составе гранул.

По результатам дисперсионного анализа установлено, что получаемые образцы гранул полидисперсны. Гранулы представляют собой сферы различного диаметра (от 0.2 до 5 мм). Такой фракционный состав материала позволит проводить рыхлое заполнение костного дефекта любой сложной формы.

VI. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Произведен синтез композитных гранул различного диаметра из синтетических порошков, содержащих ГА и ВТ в различных пропорциях, и желатина, выступающего в качестве связующего полимера. Полученные материалы имеют форму, близкую к сферической, и полидисперсный состав, что обуславливает перспективность их использования в травматологии и ортопедии для заполнения дефектов костной ткани.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ. БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность директору НОПЦ «Нанотехнологии» ОмГТУ, канд. техн. наук А.И. Блещану и доценту кафедры «Физика» ОмГТУ, канд. пед. наук Д.А. Полонянкину за помощь в выполнении рентгенофазового анализа гранул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баринов С. М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // Успехи химии. 2010. Т. 79, № 1. С. 15–32.
2. Galindo T. G. P., Chai Y., Tagaya M. Hydroxyapatite nanoparticle coating on polymer for constructing effective biointeractive interfaces // Journal of Nanomaterials. 2019. Vol. 2019. P. 23.
3. Yang J. H., Kim J. H., You C. K., Rautray T. R., Kwon T. Y. Synthesis of spherical hydroxyapatite granules with interconnected pore channels using camphene emulsion // Journal of Biomedical Materials Research Part B. 2011. Vol. 99. P. 150–157.
4. Paul W., Sharma C. P. Development of porous spherical hydroxyapatite granules: application towards protein delivery // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 1999. № 7. P. 383–388.
5. Пат. 2497548 Российская Федерация, МПК А 61 L 27/12, А 61 L 27/56, А 61 L 27/58, А 61 К 9/16. Пористые микросферы на основе биофосфатов кальция и магния с регулируемым размером частиц для регенерации костной ткани / Полежаева Л. К. № 2012143348/15; заявл. 10.10.2012; опубл. 10.11.2013, Бюл. № 31.
6. Арсеньев П. А., Саратовская Н. В. Синтез и исследование материалов на основе гидроксиапатита кальция // Стоматология. 1996. Т. 75, № 5. С. 74–79.
7. Gautier H., Merle C., Auget J.L., Daculsi G. Isostatic compression, a new process for incorporating vancomycin into biphasic calcium phosphate: comparison with a classical method // Biomaterials. 2000. Vol. 21. P. 243–249.
8. Komlev V. S., Barinov S. M., Girardin E. [et al.]. Porous spherical hydroxyapatite and fluorhydroxyapatite granules: processing and characterization // Science and Technology of Advanced Materials. 2003. Vol. 4. P. 503–508.
9. Wu C., Chang J. A review of bioactive silicate ceramics // Biomedical Materials. 2013. Vol. 8. 12 p.

10. Солоненко А. П., Блесман А. И., Полонянкин Д. А., Горбунов В. А. Синтез композитов на основе фосфатов и силикатов кальция // Журнал неорганической химии. 2018. Т. 63, № 8. С. 953–960.
11. Chen X., Chen Q, Yan T., Liu J. Characterization of konjac glucomannan-gelatin IPN physical hydrogel scaffold // Material Science and Engineering. 2017. Vol. 207. 6 p.
12. Shi J., Klocke A., Zhang M., Bismayer Y. Thermally-induced structural modification of dental enamel apatite: decomposition and transformation of carbonate groups // European Journal of Mineralogy. 2005. Vol. 17. P. 769–775.
13. Handke M. FT-IR isotopic shifted spectra of calcium silicates // Fourier and computerized infrared spectroscopy. 1985. Vol. 553. P. 395–396.
14. Hossana M. J., Gafurb M. A., Kadirb M. R., Karima M. M. Preparation and characterization of gelatin-hydroxyapatite composite for bone tissue engineering // International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS. 2014. Vol. 14, no 1. P. 24–32.