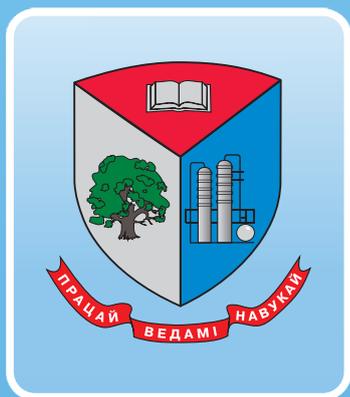


ISSN 2520-2669



# ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал



Серия 2

**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,  
БИОТЕХНОЛОГИИ,  
ПОЛИМЕРНОЕ  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ**

№ 1 (301) 2026 год

Рубрики номера:

Химические технологии. Биотехнологии  
Полимерное материаловедение



**БГТУ**

Минск 2026

Учреждение образования  
«Белорусский государственный  
технологический университет»

# ТРУДЫ БГТУ

**Научный журнал**

*Издается с июля 1993 года*

**Серия 2**

**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,  
БИОТЕХНОЛОГИИ,  
ПОЛИМЕРНОЕ  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ**

**№ 1 (301) 2026 год**

*Выходит два раза в год*

Минск 2026

**Учредитель** – учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

**Главный редактор журнала** – Касперович Сергей Антонович, кандидат экономических наук, доцент, Республика Беларусь

**Редакционная коллегия журнала:**

Флейшер В. Л., доктор технических наук, доцент (заместитель главного редактора), Республика Беларусь;  
Жарский И. М., кандидат химических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Флюрик Е. А., кандидат биологических наук, доцент (секретарь), Республика Беларусь;  
Водопьянов П. А., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор философских наук, профессор, Республика Беларусь;  
Прокопчук Н. Р., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Наркевич И. И., доктор физико-математических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Новикова И. В., доктор экономических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Черная Н. В., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Куликович В. И., кандидат филологических наук, доцент, Республика Беларусь;  
Торчик В. И., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор биологических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Башкиров В. Н., доктор технических наук, профессор, Российская Федерация;  
Каухова И. Е., доктор фармацевтических наук, профессор, Российская Федерация;  
Жантасов К. Т., доктор технических наук, профессор, Республика Казахстан;  
Эркаев А. У., доктор технических наук, профессор, Республика Узбекистан;  
Горинштейн Ш., доктор наук, профессор, Государство Израиль;  
Маес Воутер, доктор наук, профессор, Королевство Бельгия.

**Редакционная коллегия серии:**

Прокопчук Н. Р., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор (главный редактор), Республика Беларусь;  
Ещенко Л. С., доктор технических наук, профессор (заместитель главного редактора), Республика Беларусь;  
Барановская Е. И., кандидат технических наук, доцент (ответственный секретарь), Республика Беларусь;  
Флюрик Е. А., кандидат биологических наук, доцент (секретарь), Республика Беларусь;  
Вайтехович П. Е., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Дормешкин О. Б., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Левицкий И. А., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Черная Н. В., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Леонтьев В. Н., кандидат химических наук, доцент, Республика Беларусь;  
Поткин В. И., академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Решетников В. Н., академик НАН Беларуси, доктор биологических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Титок В. В., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор биологических наук, Республика Беларусь;  
Цыганов А. Р., академик НАН Беларуси, доктор сельскохозяйственных наук, профессор, Республика Беларусь;  
Акулич П. В., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Богданова В. В., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Воробьева Т. Н., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Круль Л. П., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Паньков В. В., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Яглов В. Н., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;  
Карманова О. В., доктор технических наук, профессор, Российская Федерация;  
Каухова И. Е., доктор фармацевтических наук, профессор, Российская Федерация;  
Стоянов О. В., доктор технических наук, профессор, Республика Татарстан, Российская Федерация;  
Жантасов К. Т., доктор технических наук, профессор, Республика Казахстан;  
Эркаев А. У., доктор технических наук, профессор, Республика Узбекистан;  
Горинштейн Ш., доктор наук, профессор, Государство Израиль.

**Адрес редакции:** ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.

Телефоны: главного редактора журнала – (+375 17) 343-94-32;

главного редактора серии – (+375 17) 379-65-62.

E-mail: root@belstu.by, <http://www.belstu.by>

Свидетельство о государственной регистрации средств массовой информации  
№ 1329 от 23.04.2010, выданное Министерством информации Республики Беларусь.

*Журнал включен в «Перечень научных изданий Республики Беларусь для опубликования результатов диссертационных исследований»*

Educational institution  
“Belarusian State Technological University”

# PROCEEDINGS OF BSTU

**Scientific Journal**

*Published monthly since July 1993*

**Issue 2**

**CHEMICAL ENGINEERING,  
BIOTECHNOLOGIES,  
POLYMER MATERIALS  
SCIENCE**

**No. 1 (301) 2026**

*Published biannually*

Minsk 2026

**Publisher** – educational institution “Belarusian State Technological University”

**Editor-in-chief** – Kasperovich Sergey Antonovich, PhD (Economics), Associate Professor, Republic of Belarus

**Editorial (Journal):**

Fleisher V. L., DSc (Engineering), Associate Professor (deputy editor-in-chief), Republic of Belarus;

Zharskiy I. M., PhD (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;

Flyurik E. A., PhD (Biology), Associate Professor (secretary), Republic of Belarus;

Vodop'yanov P. A., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Philosophy), Professor, Republic of Belarus;

Prokopchuk N. R., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;

Narkevich I. I., DSc (Physics and Mathematics), Professor, Republic of Belarus;

Novikova I. V., DSc (Economics), Professor, Republic of Belarus;

Chernaya N. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;

Kulikovich V. I., PhD (Philology), Associate Professor, Republic of Belarus;

Torchik V. I., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Biology), Professor, Republic of Belarus;

Bashkirov V. N., DSc (Engineering), Professor, Russian Federation;

Kaukhova I. E., DSc (Pharmaceutics), Professor, Russian Federation;

Zhantsov K. T., DSc (Engineering), Professor, Republic of Kazakhstan;

Erkayev A. U., DSc (Engineering), Professor, Republic of Uzbekistan;

Gorinshteyn Sh., DSc, Professor, State of Israel;

Maes Wouter, DSc, Professor, Kingdom of Belgium.

**Editorial (Issue):**

Prokopchuk N. R., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor (managing editor), Republic of Belarus;

Eshchenko L. S., DSc (Engineering), Professor (sub-editor), Republic of Belarus;

Baranovskaya E. I., PhD (Engineering), Associate Professor (executive editor), Republic of Belarus;

Flyurik E. A., PhD (Biology), Associate Professor (secretary), Republic of Belarus;

Vaytekhovich P. E., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;

Dormeshkin O. B., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;

Levitskiy I. A., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;

Chernaya N. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;

Leont'yev V. N., PhD (Chemistry), Associate Professor, Republic of Belarus;

Potkin V. I., Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;

Reshetnikov V. N., Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Biology), Professor, Republic of Belarus;

Titok V. V., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Biology), Republic of Belarus;

Tsyganov A. R., Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Agriculture), Professor, Republic of Belarus;

Akulich P. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;

Bogdanova V. V., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;

Vorob'yeva T. N., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;

Krul' L. P., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;

Pan'kov V. V., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;

Yaglov V. N., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;

Karmanova O. V., DSc (Engineering), Professor, Russian Federation;

Kaukhova I. E., DSc (Pharmacy), Professor, Russian Federation;

Stoyanov O. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Tatarstan, Russian Federation;

Zhantsov K. T., DSc (Engineering), Professor, Republic of Kazakhstan;

Erkayev A. U., DSc (Engineering), Professor, Republic of Uzbekistan;

Gorinshteyn Sh., DSc, Professor, State of Israel.

**Contact:** 13a Sverdlova str., 220006, Minsk.

Telephones: editor-in-chief (+375 17) 343-94-32;

managing editor (+375 17) 379-65-62.

E-mail: root@belstu.by, <http://www.belstu.by>

# ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ. БИОТЕХНОЛОГИИ

## CHEMICAL ENGINEERING. BIOTECHNOLOGIES

---

УДК 546.723; 532.135

**Н. А. Журавский<sup>1</sup>, Е. В. Коробко<sup>1</sup>, Л. С. Ещенко<sup>2</sup>, Р. А. Воронцов<sup>2</sup>, Л. С. Щерба<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси

<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет

### ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТОРЕОЛОГИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЙ С ДИСПЕРСНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Методами периодического и непрерывного химического осаждения получены сложные железосодержащие оксиды – ферриты кобальта, цинка, железа и марганца ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ). Для комплексного анализа полученных соединений применены физико-химические методы исследования. Методом сканирующей электронной микроскопии изучены химический состав, размеры и форма частиц. Рентгенофазовым анализом установлен фазовый состав синтезированных соединений. Полученные ферриты являются полидисперсными порошками с узким распределением частиц по размерам. Обнаружено, что режим осаждения не оказывает существенного влияния на конечный химический состав синтезируемых ферритов, но влияет на размер частиц. При непрерывном осаждении образуются более крупные в сравнении с периодическим режимом осаждения частицы ферритов. На основе синтезируемых соединений приготовлены магнитореологические суспензии, для которых определены кривые течения в магнитном поле и при его отсутствии. Показано преимущество феррита марганца  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  перед другими синтезируемыми соединениями, которое заключается в более высоком напряжении сдвига в суспензиях, что позволяет использовать его в качестве функционального наполнителя магнитореологических суспензий.

**Ключевые слова:** магнитореологическая суспензия, дисперсная фаза, наполнитель, железосодержащие оксиды, ферриты, дисперсность.

**Для цитирования:** Журавский Н. А., Коробко Е. В., Ещенко Л. С., Воронцов Р. А., Щерба Л. С. Исследование магнитореологических суспензий с дисперсными наполнителями на основе сложных оксидов железа // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, полимерное материаловедение. 2026. № 1 (301). С. 5–13.

DOI: 10.52065/2520-2669-2026-301-1.

**N. A. Zhuravskii<sup>1</sup>, E. V. Korobko<sup>1</sup>, L. S. Eshchenko<sup>2</sup>, R. A. Vorontsov<sup>2</sup>, L. S. Shcherba<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Lykov Institute of Heat and Mass Transfer of the National Academy of Sciences of Belarus

<sup>2</sup>Belarusian State Technological University

### STUDY OF MAGNETORHEOLOGICAL SUSPENSIONS WITH DISPERSED FILLERS BASED ON COMPLEX IRON OXIDES

Complex iron-containing oxides – cobalt, zinc, iron, and manganese ferrites ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) – were synthesized using periodic and continuous chemical deposition methods. A range of physico-chemical research methods was applied for the comprehensive analysis of the obtained compounds. Scanning electron microscopy was used to study their chemical composition, particle size, and shape. The phase composition of the synthesized compounds was determined by X-ray phase analysis. The resulting ferrites are polydisperse powders with a narrow particle size distribution. It was established that the deposition mode does not significantly affect the final chemical composition of the synthesized

ferrites but does influence the particle size. Larger ferrite particles are formed during continuous deposition compared to the periodic deposition mode. Magnetorheological suspensions were prepared based on the synthesized compounds, and their flow curves were determined both in the presence and in the absence of a magnetic field. The advantage of manganese ferrite ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) over other synthesized compounds was demonstrated, which lies in its higher shear stress in suspensions, allowing it to be used as a functional filler for magnetorheological suspensions.

**Keywords:** magnetorheological suspension, dispersed phase, filler, iron-containing oxides, ferrites, dispersion.

**For citation:** Zhuravskii N. A., Korobko E. V., Eshchenko L. S., Vorontsov R. A., Shcherba L. S. Study of magnetorheological suspensions with dispersed fillers based on complex iron oxides. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Polymer Materials Science*, 2026, no. 1 (301), pp. 5–13 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2026-301-1.

**Введение.** Согласно [1–5], магнитореологические жидкости (МРЖ), квазигомогенные жидкие дисперсии, изменяющие реологические характеристики под действием внешнего магнитного поля, находят широкое применение в многочисленных устройствах различного типа и назначения, например в системах виброзащиты, гидроавтоматики, муфтах, клапанах и др. В качестве основного дисперсного наполнителя в МРЖ, как правило, используются ферромагнитные частицы карбонильного железа [6–11]. В то же время применение в составе комплексной дисперсной фазы в качестве магнитного наполнителя, помимо карбонильного железа, частиц оксидов металлов способно синергетически усиливать магнитоуправляемость жидкостей [12].

Синтез наноразмерных соединений, в том числе оксидов и ферритов, осуществляют различными способами: сольватермальным [13], сонохимическим [14], методом соосаждения [15], золь-гель-методом [16]. Сложные оксиды железа являются ферритмагнитными материалами, у которых магнитные моменты атомов различных подрешеток ориентируются антипараллельно, но моменты подрешеток не равны, и, тем самым, результирующий момент не равен нулю. Одна подрешетка состоит из ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$ , вторая – из ионов  $\text{Me}^{2+}$  ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ). В отличие от ферромагнетиков, они имеют высокое значение удельного сопротивления, меньшую величину индукции насыщения, более сложную температурную зависимость индукции [17–21].

Цель настоящего исследования – изучение влияния состава магнитореологических жидкостей, которые являются микрогетерогенной системой с дисперсной средой в виде сложных оксидов железа, на их магнитореологические свойства.

**Основная часть.** Получение сложных железосодержащих оксидов осуществляли методом химического осаждения в периодическом и непрерывном режимах с последующими стадиями старения, фильтрации, отмывки и термообработки. В качестве исходных реагентов использовали водорастворимые соли кобальта (II), цинка (II), железа (II) и железа (III), марганца (II).

При осаждении ферритов периодическим методом процесс проводили следующим образом. Раствор соли двухвалентного металла смешивали с раствором сульфата железа (III). Массовое соотношение  $\text{Fe}^{3+} : \text{Me}^{2+}$  в растворе соответствовало 2 : 1. Массовая доля солей в приготовленных растворах хлоридов кобальта (II), цинка (II), марганца (II), сульфатов железа (II) и железа (III) составляла 10,0 мас. %, что в пересчете на содержание металлов Co, Zn, Mn, Fe (II) и Fe (III) равно 4,54; 4,79; 4,36; 3,68; 2,8 мас. % соответственно. В качестве осадителя использовали раствор гидроксида натрия NaOH с массовой долей 30 мас. %. Раствор NaOH через дозирующее устройство (расход 5–7 мл/мин) подавали в лабораторный реактор, в котором предварительно смешивали растворы соли двухвалентного металла и сульфата железа (III). Осаждение проводили при температуре 80–90°C и интенсивном перемешивании реакционной смеси. После достижения pH среды 14,0–14,5 подачу раствора NaOH прекращали, образующуюся суспензию выдерживали в термостате при 90–95°C

и перемешивании в течение 3 ч. После этого осадок отделяли от жидкой фазы, промывали до отрицательной реакции на хлорид- или сульфат-анионы и сушили.

При непрерывном методе осаждения осуществляли одновременную подачу раствора солей и основания в лабораторный реактор и отвод образующейся суспензии. Процесс осаждения проводили при постоянном значении рН среды, равном 14,0–14,5, которое поддерживали расходом подаваемых кислых (3–5 мл/мин) и щелочных растворов (8–10 мл/мин). Последующими стадиями после осаждения ферритов явились старение, фильтрация, отмывка, сушка, термообработка. Условия проведения процессов на данных стадиях были идентичны условиям на данных стадиях при получении ферритов периодическим методом осаждения.

На основе синтезированных соединений приготавливали наполнители для магнито-реологических суспензий следующим образом. Синтезированные соединения сушили при температуре 100–105°C до постоянной массы, затем просеивали через сито с размером ячеек 0,063 мм и помещали в герметично закрытую тару. Приготовление магнито-реологических суспензий сводилось к смешению наполнителя, который является дисперсной фазой, с дисперсионной средой при массовом соотношении 30 мас. % наполнителя, 70 мас. % минерального масла.

Химический состав, размер и форму частиц магнитных порошков определяли методом резонансно-электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL 5610 LV с микроанализатором по площади. Установление фазового состава образцов осуществляли методом рентгенофазового анализа. Запись рентгенограмм проводили с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker (США) с медным анодом ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ). Кривые течения в магнитном поле строили с применением ротационного вискозиметра HAAKE RV 12, снабженного индуктором магнитного поля, в диапазоне скоростей сдвига 0,5–268  $\text{c}^{-1}$  и в диапазоне напряженностей магнитного поля 80–500 кА/м, зазор между пластинами составлял 0,2 мм. Кривые течения в отсутствие поля строили на вискозиметре Rheotest 2.1 в диапазоне скоростей сдвига 3–1312  $\text{c}^{-1}$ .

Характеристика синтезированных сложных железосодержащих оксидов представлена в таблице. Согласно экспериментальным данным, при химическом осаждении образуется суспензия с плохоотстаивающейся твердой фазой, независимо от способа осаждения. По мере старения осадка, т. е. выдерживания суспензии при температуре 90–95°C в течение 3 ч, наблюдается уплотнение твердой фазы и появление четкой границы раздела фаз. При этом отмечено изменение окраски реакционной смеси, что свидетельствует о протекании ряда физико-химических процессов, связанных с образованием и формированием стабильных металлооксидных фаз в исследуемых системах. По результатам химического анализа синтезированных образцов видно, что для твердой фазы сохраняется практически такое же мольное соотношение  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MeO}$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MeO} = 2 : 1$ , где Me – это Co (II), Zn (II), Fe (II), Mn (II)), как и в реакционной смеси при осаждении. При этом способ осаждения не оказывает существенного влияния на химический состав синтезированных соединений. Следует отметить, что наблюдается различие в дисперсности – прослеживается небольшое увеличение частиц осадка при его получении в непрерывном режиме осаждения, что может быть связано с агрегированием мелких частиц, образующихся за счет более высокого пересыщения в системе при одновременном сливании реагентов.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, полученные железосодержащие оксиды являются как индивидуальными веществами (образцы № 1 и 4), так и состоят из смеси соединений (образцы № 2 и 3). Фазовый состав образца № 1 представлен одной кристаллической фазой – сложным оксидом типа феррита  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . В составе образца № 2 присутствуют две кристаллические фазы: франклинит  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , также являющийся сложным оксидом типа феррита, и сложный оксид переменного состава  $\text{Fe}_{0,85-x}\text{Zn}_x\text{O}$ , в котором на единицу массы железа может приходиться от 0 до 0,18 единиц массы цинка. Фазовый состав образца № 3 представлен двумя кристаллическими фазами – магнетитом  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  и

гетитом  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , образца № 4 – яacobсидом  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . Рентгенограммы образцов № 1–4 приведены на рис. 1.

Необходимым условием для применения ферритов в качестве дисперсной фазы магнитных жидкостей является их дисперсность, а именно размер частиц должен находиться на уровне 10–30 нм, поскольку магнитная жидкость должна сохранять стабильность в течение длительного времени эксплуатации. Анализ размера частиц синтезированных образцов показал, что все они являются высокодисперсными веществами. Характерно, что основным фактором, влияющим на размер частиц и их распределение по размерам, выступает природа соли металла. Индивидуальные соединения, в частности  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , характеризуются содержанием частиц с меньшим размером по сравнению с образцами, содержащими две кристаллические фазы. Минимальным размером обладают частицы феррита марганца. Электронные снимки образцов № 1–4 представлены на рис. 2.

### Характеристика сложных железосодержащих оксидов

Способ осаждения	Номер образца	Химический состав, мас. %		Фазовый состав	Размер частиц, мкм
		MeO*	$\text{Fe}_2\text{O}_3$		
Периодический	1	35,64	64,36	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	1,0–5,0
	2	33,52	66,48	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ (франклинит), $\text{Fe}_{0,85-x}\text{Zn}_x\text{O}$	2,0–10,0
	3	30,40	69,60	$\text{FeFe}_2\text{O}_4$ (магнетит), $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (гетит)	1,0–8,0
	4	36,41	63,59	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$ (яacobсид)	0,1–1,0
Непрерывный	5	35,70	64,30	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	1,0–7,0
	6	33,55	66,45	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ (франклинит), $\text{Fe}_{0,85-x}\text{Zn}_x\text{O}$	2,0–15,0
	7	30,37	69,63	$\text{FeFe}_2\text{O}_4$ (магнетит), $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (гетит)	1,0–10,0
	8	36,44	63,56	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$ (яacobсид)	0,5–1,1

\* Здесь Me – Co (II), Zn (II), Fe (II), Mn (II) для образцов № 1–8.

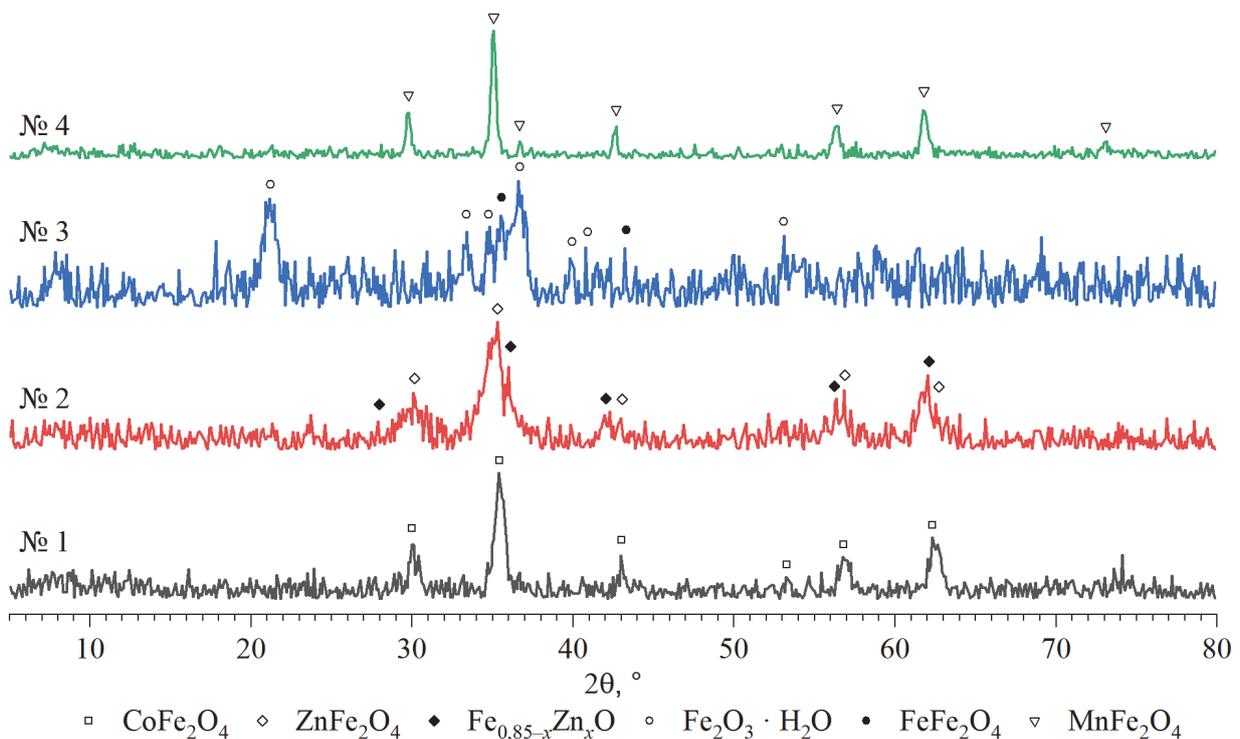


Рис. 1. Рентгенограммы образцов № 1–4 (нумерация согласно таблице)

На электронном снимке образца № 1 видно, что в составе данного соединения присутствуют мелкая фракция и агломераты неправильной формы (рис. 2). Размеры частиц для данного образца находятся в диапазоне 1,0–5,0 мкм. В образцах № 2 и 3 размер частиц выше и составляет 2,0–10,0 и 1,0–8,0 мкм соответственно. При этом, как видно из рис. 2, имеется большое количество агломератов, содержание мелкой фракции небольшое. Образец № 4, в отличие от предыдущих образцов, можно охарактеризовать как практически монодисперсный с размером частиц, не превышающем 1,0 мкм.

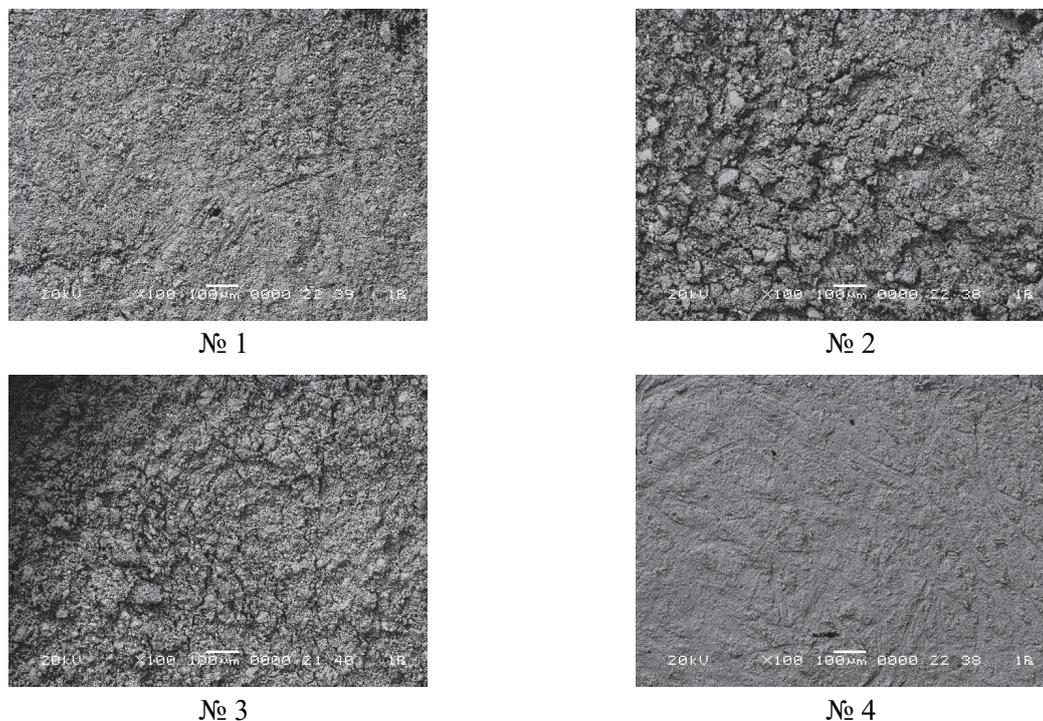


Рис. 2. Электронные снимки образцов № 1–4 (нумерация согласно таблице)

В качестве наполнителей для магнитореологических суспензий исследовали образцы № 1–4. Для сравнения реологических характеристик суспензий, приготовленных на основе синтезированных образцов, определены зависимости предела текучести  $\tau_0$  и эффективной вязкости  $\eta$  при фиксированной скорости сдвига  $35 \text{ с}^{-1}$  от напряженности магнитного поля (рис. 3).

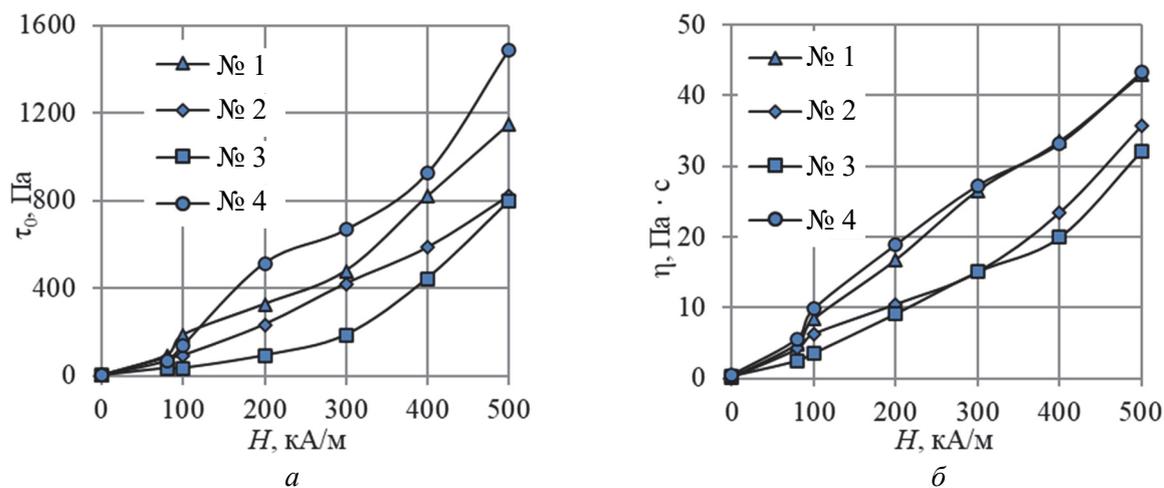


Рис. 3. Зависимость реологических характеристик суспензий на основе образцов № 1–4 от напряженности магнитного поля:  
 а – предела текучести; б – эффективной вязкости при скорости сдвига  $35 \text{ с}^{-1}$

Из анализа экспериментальных данных следует, что прирост реологических характеристик (предела текучести, напряжения сдвига, эффективной вязкости) в магнитном поле можно представить последовательностью в порядке  $\text{FeFe}_2\text{O}_4 - \text{ZnFe}_2\text{O}_4 - \text{MnFe}_2\text{O}_4 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$  (№ 3 – № 2 – № 4 – № 1). Однако поскольку марганцевый наполнитель № 4 обладает высокой вязкостью в отсутствие поля, он показывает абсолютные значения реологических характеристик, даже превышающие значения кобальтового образца № 1, что более заметно на примере предела текучести (рис. 3): 1480 Па против 1180 Па при напряженности магнитного поля 500 кА/м.

Обобщая полученные результаты, следует заметить, что хотя прирост реологических величин в магнитном поле у суспензий на основе оксидных ферритмагнитных наполнителей не столь высок, как у МРЖ на основе ферромагнитных наполнителей, их диапазон регулирования в магнитном поле превышает два порядка, что может быть достаточным в ряде случаев, например при уплотнении валов. Преимуществом этих материалов является их высокое удельное сопротивление по сравнению с ферромагнитными наполнителями и с магнетитом, что позволяет их использовать в переменном магнитном поле без энергетических потерь на вихревые токи. Кроме того, сложные оксидные наполнители можно применять в электрических полях высокой напряженности в качестве магниточувствительной компоненты комплексной дисперсной фазы магнитоэлектрореологических жидкостей, чувствительных к воздействию и электрического, и магнитного поля, а также в качестве компоненты дисперсной фазы магнитореологических полировальных жидкостей.

**Заключение.** Методом осаждения в периодическом и непрерывном режимах получены ферриты кобальта ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), цинка ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), железа ( $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ), марганца ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) с преобладающим размером частиц 0,1–10,0 мкм. Установлена зависимость эффективной вязкости при фиксированной скорости сдвига  $35 \text{ с}^{-1}$  и предела текучести магнитореологических суспензий от напряженности магнитного поля и показано, что наибольший предел текучести характерен для наполнителей на основе индивидуальных ферритов марганца и кобальта. Феррит марганца ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) является перспективной дисперсной фазой для магнитореологических суспензий, поскольку данный наполнитель обладает преимуществами по сравнению с другими синтезируемыми веществами.

### Список литературы

1. Ahamed R., Choi S. B., Ferdous M. M. A state of art on magnetorheological materials and their potential applications // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2018. Vol. 29, no. 10. P. 2051–2095. DOI: 10.1177/1045389X18754350.
2. Vicente J. de, Klingenberg D. J., Hidalgo-Alvarez R. Magnetorheological fluids: a review // *Soft Matter*. 2011. Vol. 7, no. 8. P. 3701–3710. DOI: 10.1039/C0SM01221A.
3. Recent structural developments and applications of magnetorheological dampers (MRD): a review / Y. Zhang [et al.] // *Magnetochemistry*. 2023. Vol. 9. P. 90. DOI: 10.3390/magnetochemistry9040090.
4. Магнитореологические жидкости: технологии создания и применение: монография / Е. С. Беляев [и др.]. Н. Новгород: НГТУ им. П. Е. Алексеева, 2017. 94 с. DOI: 10.18411/vntr18-VOL7.
5. Особенности получения электрореологически активного феррифосфата / Л. С. Ещенко [и др.] // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология*. 2020. № 3. С. 155–169. DOI: 10.15593/2224-9400/2020.3.11.
6. Синтез и физико-химические свойства твердых растворов  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  / А. С. Корсакова [и др.] // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020. Т. 22, № 4. С. 466–472. DOI: 10.17308/kcmf.2020.22/3076.
7. Магнитореологические жидкости на основе звездообразного и линейного полидиметилсилоксана / С. А. Костров [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2021. Т. 63, № 3. С. 198–209. DOI: 10.31857/S230811202103007X.

8. Ghaffari A., Hashemabadi S. H., Ashtiani M. A review on the simulation and modeling of magnetorheological fluids // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2014. Vol. 26, no. 8. P. 881–904. DOI: 10.1177/1045389X14546650.
9. Kordonsky W. Magnetorheological Fluids and Their Applications // *Materials Technology*. 1993. Vol. 8, no. 11–12. P. 240–242. DOI: 10.1080/10667857.1993.11784991.
10. Кавитатор для производства магнитореологической суспензии / Б. А. Гордеев [и др.] // *Вестник машиностроения*. 2023. № 6. С. 499. DOI: 10.36652/0042-4633-2023-102-6499-504.
11. Модель поведения магнитореологической жидкости / Л. В. Маркова [и др.] // *Математическое и компьютерное моделирование: сб. материалов XI Междунар. науч. конф., посвящ. памяти В. А. Романькова, Омск, 15 марта 2024 г. Омск, 2024. С. 47–48.*
12. Fang F. F., Hyoung J. C., Myung S. J. Magnetorheology of soft magnetic carbonyl iron suspension with single-walled carbon nanotube additive and its yield stress scaling function // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009. Vol. 351. Issues 1–3. P. 46–51. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2009.09.032.
13. Synthesis of Amino-Functionalized Biochar/Spinel Ferrite Magnetic Composites for Low-Cost and Efficient Elimination of Ni (II) from Wastewater / Z. Guo [et al.] // *Science of the Total Environment*. 2020. Vol. 722. P. 137822. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137822.
14. Design and Investigation of Sono-Chemical Synthesis of Pure and Sn Doped CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles and Their Structural and Magnetic Properties / V. Balasubramani [et al.] // *Inorganic Chemistry Communications*. 2023. Vol. 155. P. 111015. DOI: 10.1016/j.inoche.2023.111015.
15. Facile Synthesis and Characterisations of Cobalt Ferrite-SilverGraphene Oxide Nanocomposite in Enhancing Electrochemical Response Capacity / V.-T. Hoang [et al.] // *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2022. Vol. 13, no. 3. P. 035002. DOI: 10.1088/20436262/13/3/035002.
16. Изучение условий получения феррита кобальта (II) на поверхности биочара / Н. П. Шабельская [и др.] // *Неорганические материалы*. 2024. Т. 60, № 2. С. 249–256. DOI: 10.31857/S0002337X24020131.
17. Синтез, структура и магнитные свойства Mn-замещенного магнетита для магнитореологических материалов / Ю. С. Гайдук [и др.] // *Журнал неорганической химии*. 2024. Т. 69, № 7. С. 973–980. DOI: 10.31857/S0044457X24070049.
18. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: в 2 ч. М.: Мир, 1988. Ч. 1. 558 с.
19. Летюк Л. Н., Журавлев Г. И. Химия и технология ферритов. Л.: Химия, 1983. 220 с.
20. Технология производства материалов магнитоэлектроники / Л. Н. Летюк [и др.]. М.: Металлургия, 1994. 354 с.
21. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов: в 2 т. М.: Мир, 1976. Т. 2. 504 с.

## References

1. Ahamed R., Choi S. B., Ferdaus M. M. A state of art on magnetorheological materials and their potential applications. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2018, vol. 29, no. 10, pp. 2051–2095. DOI: 10.1177/1045389X18754350.
2. Vicente J. de, Klingenberg D. J., Hidalgo-Alvarez R. Magnetorheological fluids: a review. *Soft Matter*, 2011, vol. 7, no. 8, pp. 3701–3710. DOI: 10.1039/C0SM01221A.
3. Zhang Y., Guo J., Yang J., Li X. Recent structural developments and applications of magnetorheological dampers (MRD): a review. *Magnetochemistry*, 2023, vol. 9, p. 90. DOI: 10.3390/magnetochemistry9040090.
4. Belyaev E. S., Ermolaev A. I., Titov E. Yu., Tumakov S. F. *Magnitoreologicheskiye zhidkosti: tekhnologii sozdaniya i primeneniye: monografiya* [Magnetoreological Liquids: Technologies of Creation and Application: monograph]. Nizhny Novgorod, NGTU im. R. E. Alekseeva Publ., 2017. 94 p. DOI: 10.18411/vntr18-VOL7 (In Russian).

5. Yeshchenko L. S., Ponyatovsky O. V., Vecherskaya E. I., Korobko E. V., Novikova Z. A. Features of obtaining electrorheologically active ferriphosphate. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya* [Bulletin of Perm National Research Polytechnic University. Chemical technology and biotechnology], 2020, no. 3, pp. 155–169. DOI: 10.15593/2224-9400/2020.3.11 (In Russian).
6. Korsakova A. S., Kotikov D. A., Haiduk Yu. S., Pankov V. V. Synthesis and Physicochemical Properties of  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  Solid Solutions. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2020, vol. 22, no. 4, pp. 466–472. DOI: 10.17308/kcmf.2020.22/3076 (In Russian).
7. Kostrov S. A., Tikhonov P. A., Muzafarov A. M., Kramarenko E. Y. Magnetorheological Fluids Based on Star-Shaped and Linear Polydimethylsiloxanes. *Vysokomolekulyarnyye soedineniya* [Polymer Science], series A, 2021, vol. 63, no. 3, pp. 198–209. DOI: 10.31857/S230811202103007X (In Russian).
8. Ghaffari A., Hashemabadi S. H., Ashtiani M. A review on the simulation and modeling of magnetorheological fluids. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2014, vol. 26, no. 8, pp. 881–904. DOI: 10.1177/1045389X14546650.
9. Kordonsky W. Magnetorheological Fluids and Their Applications. *Materials Technology*, 1993, vol. 8, no. 11–12, pp. 240–242. DOI: 10.1080/10667857.1993.11784991.
10. Gordeev B. A., Ivanov E. G., Okhulkov S. N., Ermolaev A. I., Plekhov A. S. Cavitator for the production of magnetorheological suspension. *Vestnik mashinostroeniya* [Bulletin of Mechanical Engineering], 2023, no. 6, p. 499. DOI: 10.36652/0042-4633-2023-102-6499-504 (In Russian).
11. Markova L. V., Zhuravsky N. A., Korobko E. V., Radkevich L. V. Model of magnetorheological fluid behavior. *Matematicheskoye i komp'yuternoye modelirovaniye: sbornik materialov XI Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii, posvyashchennoy pamyati V. A. Roman'kova* [Mathematical and computer modeling: collection of materials of the XI International scientific conference dedicated to the memory of V. A. Romankov]. Omsk, 2024, pp. 47–48 (In Russian).
12. Fang F. F., Hyoung J. C., Myung S. J. Magnetorheology of soft magnetic carbonyl iron suspension with single-walled carbon nanotube additive and its yield stress scaling function. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, vol. 351, issues 1–3, pp. 46–51. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2009.09.032.
13. Guo Z., Chen R., Yang R., Yang F., Chen J., Li Y., Zhou R., Xu J. Synthesis of Amino-Functionalized Biochar/Spinel Ferrite Magnetic Composites for Low-Cost and Efficient Elimination of Ni (II) from Wastewater. *Science of the Total Environment*, 2020, vol. 722, p. 137822. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137822.
14. Balasubramani V., Mowlika V., Sivakumar A., Sdran N. A., Maiz F., Shkir M. Design and Investigation of Sono-Chemical Synthesis of Pure and Sn Doped  $CoFe_2O_4$  Nanoparticles and Their Structural and Magnetic Properties. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, vol. 155, p. 111015. DOI: 10.1016/j.inoche.2023.111015.
15. Hoang V.-T., Trang N. L. N., Nga D. T. N., Ngo X.-D., Pham T. N., Tran V. T., Mai M., Tam L. T., Tri D. Q., Le A.-T. Facile Synthesis and Characterisations of Cobalt Ferrite-Silver Graphene Oxide Nanocomposite in Enhancing Electrochemical Response Capacity. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2022, vol. 13, no. 3, p. 035002. DOI: 10.1088/20436262/13/3/035002.
16. Shabelskaya N. P., Radzhabov A. M., Egorova M. A., Arzumanova A. V., Ulyanova V. A. Study of conditions for obtaining cobalt (II) ferrite on the surface of biochar. *Neorganicheskiye materialy* [Inorganic materials], 2024, vol. 60, no. 2, pp. 249–256. DOI: 10.31857/S0002337X24020131 (In Russian).
17. Haiduk Yu. S., Korobko E. V., Radkevich L. V., Golodok R. P., Usenka A. E., Pankov V. V. Synthesis, structure and magnetic properties of Mn-substituted magnetite for magnetorheological materials. *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [Journal of Inorganic Chemistry], 2024, vol. 69, no. 7, pp. 973–980. DOI: 10.31857/S0044457X24070049 (In Russian).
18. West A. *Khimiya tverdogo tela. Teoriya i prilozheniya* [Solid State Chemistry. Theory and Applications]: in 2 parts. Moscow, Mir Publ., 1988. Part 1. 558 p. (In Russian).

19. Letyuk L. N., Zhuravlev G. I. *Khimiya i tekhnologiya ferritov* [Chemistry and technology of ferrites]. Leningrad, Khimiya Publ., 1983. 220 p. (In Russian).

20. Letyuk L. N., Balbashov A. M., Krutochin D. G., Gonchar A. V. *Tekhnologiya proizvodstva materialov magnitoelektroniki* [Technology of production of magnetoelectronic materials]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1994. 354 p. (In Russian).

21. Krupichka S. *Fizika ferritov i rodstvennykh im magnitnykh okislov* [Physics of ferrites and related magnetic oxides]: in 2 vol. Moscow, Mir Publ., 1976. Vol. 2. 504 p. (In Russian).

### Информация об авторах

**Журавский Николай Анатольевич** – кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией реофизики и макрокинетики. Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: mikalai.zhur@tut.by. SPIN-код: 4573-2310. Scopus ID: 25926799300. ORCID: 0000-0002-9382-9154.

**Коробко Евгения Викторовна** – доктор технических наук, профессор. Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: evkorobko@gmail.com. Scopus ID: 7004143195.

**Ещенко Людмила Семеновна** – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: yeshchanko@belstu.by. SPIN-код: 9650-1493. Scopus ID: 6602296655.

**Воронцов Роман Александрович** – аспирант кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: rvorontsov97@gmail.com. SPIN-код: 7094-2409. ORCID: 0009-0009-1572-4187.

**Щерба Людмила Сергеевна** – магистрант кафедры технологии стекла, керамики и вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: l.shcherba@bck.by.

### Information about the authors

**Zhuravskii Nikolay Anatol'yevich** – PhD (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory of Rheophysics and Macrokinetics. Lykov Institute of Heat and Mass Transfer of the National Academy of Sciences of Belarus (15 P. Brovki str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mikalai.zhur@tut.by. SPIN code: 4573-2310. Scopus ID: 25926799300. ORCID: 0000-0002-9382-9154.

**Korobko Evgeniya Viktorovna** – DSc (Engineering), Professor. Lykov Institute of Heat and Mass Transfer of the National Academy of Sciences of Belarus (15 P. Brovki str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: evkorobko@gmail.com. Scopus ID: 7004143195.

**Eshchenko Lyudmila Semyonovna** – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yeshchanko@belstu.by. SPIN code: 9650-1493. Scopus ID: 6602296655.

**Vorontsov Roman Aleksandrovich** – PhD student, the Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rvorontsov97@gmail.com. SPIN code: 7094-2409. ORCID: 0009-0009-1572-4187.

**Shcherba Lyudmila Sergeevna** – Master's degree student, the Department of Glass, Ceramics and Binding Materials Technology. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: l.shcherba@bck.by.

Поступила 04.11.2025

УДК 547.455:535.33/34:539.194

**А. А. Шевченко<sup>1</sup>, М. В. Королевич<sup>1</sup>, В. М. Андрианов<sup>1</sup>, О. А. Сергиевич<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Белорусский государственный аграрный технический университет<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ  
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ ОСНОВАНИЙ ГИБРИДНЫХ  
ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОСХЕМ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ  
МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ**

Объектом исследований являлись экспериментальные образцы, сформованные и спеченные из кремниевых порошков, полученных из отходов монокристаллических пластин микроэлектронного производства. Исследованы особенности микроструктуры, физико-механические и теплофизические свойства экспериментальных образцов оснований гибридных интегральных микросхем (ГИМС) в зависимости от условий изготовления, показана принципиальная возможность их применения в качестве оснований ГИМС. Приведены преимущества использования импульсного пресования для получения образцов без связующего с относительной плотностью до 89%. Изучен фазовый состав экспериментальных образцов оснований гибридных интегральных микросхем в зависимости от параметров синтеза. Установлена сильная зависимость фазового состава от среды отжига (вакуум, воздух) и условий обработки (статические, динамические методы, температурный режим). Показано, что, варьируя технологическими режимами обработки и исходным составом, можно получать экспериментальные образцы оснований ГИМС с полупроводниковым либо диэлектрическим типом проводимости. На лабораторных образцах, изготовленных статическим способом при 1200°C в воздушной среде, шероховатость поверхности была 0,113 мкм. Показатели микротвердости составили 11,5 ГПа, коэффициента вязкости разрушения – 1,2 МПа · м<sup>1/2</sup>, коэффициента теплопроводности – 25 Вт/(м · К), коэффициента термического расширения – 2,3 · 10<sup>-6</sup> град<sup>-1</sup>, удельного электрического сопротивления – от 10<sup>9</sup> до 10<sup>12</sup> Ом · см.

**Ключевые слова:** кремний, порошки, гибридная интегральная микросхема, основание, подложка.

**Для цитирования:** Шевченко А. А., Королевич М. В., Андрианов В. М., Сергиевич О. А. Получение и исследование микроструктуры и свойств экспериментальных образцов оснований гибридных интегральных микросхем, полученных из отходов монокристаллического кремния // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, полимерное материаловедение. 2026. № 1 (301). С. 14–25.

DOI: 10.52065/2520-2669-2026-301-2.

**A. A. Shevchenok<sup>1</sup>, M. V. Korolevich<sup>1</sup>, V. M. Andrianov<sup>1</sup>, O. A. Sergievich<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Belarusian State Agrarian Technical University<sup>2</sup>Belarusian State Technological University**OBTAINING AND STUDYING OF THE MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES  
OF EXPERIMENTAL SAMPLES OF HYBRID INTEGRATED MICROCIRCUITS  
BASES MANUFACTURED FROM WASTE MONOCRYSTALLINE SILICON**

The study focused on experimental samples molded and sintered from silicon powders obtained from single-crystal wafer waste from microelectronic manufacturing. The microstructural features, physical, mechanical, and thermal properties of the experimental hybrid integrated microcircuits (HIMC) base samples were examined depending on manufacturing conditions, demonstrating the fundamental feasibility of their use as bases for hybrid integrated microcircuits. The advantages of using pulse pressing to produce binder-free samples with a relative density of up to 89% are shown. The phase composition of experimental samples of hybrid integrated microcircuit bases was studied depending on the synthesis parameters. A strong dependence of the phase composition on the annealing environment (vacuum, air) and processing conditions (static, dynamic methods, temperature regime) was established. It has been shown that by varying the technological processing modes and the initial composition, it is possible to

obtain experimental samples of HIMS bases with a semiconductor or dielectric type of conductivity. On laboratory samples produced using a static method at 1200°C in an air environment, the surface roughness was 0.113 µm. Microhardness values are 11.5 GPa, fracture toughness coefficient is 1.2 MPa · m<sup>1/2</sup>, thermal conductivity coefficient is 25 W/(m · K), thermal expansion coefficient is 2.3 · 10<sup>-6</sup> deg<sup>-1</sup>, specific electrical resistance is from 10<sup>9</sup> to 10<sup>12</sup> Ohm · cm.

**Keywords:** silicon, powders, hybrid integrated microcircuit, base, substrate.

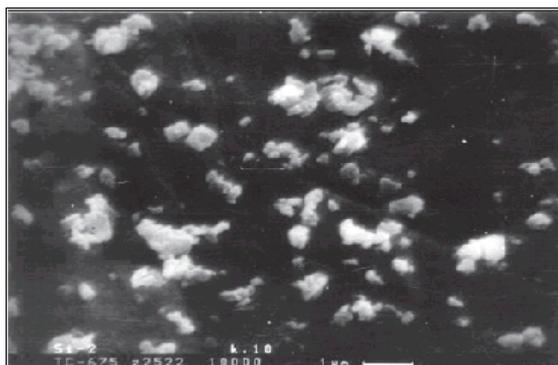
**For citation:** Shevchenok A. A., Korolevich M. V., Andrianov V. M., Sergievich O. A. Obtaining and studying of the microstructure and properties of experimental samples of hybrid integrated microcircuits bases manufactured from waste monocrystalline silicon. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Polymer Materials Science*, 2026, no. 1 (301), pp. 14–25 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2026-301-2.

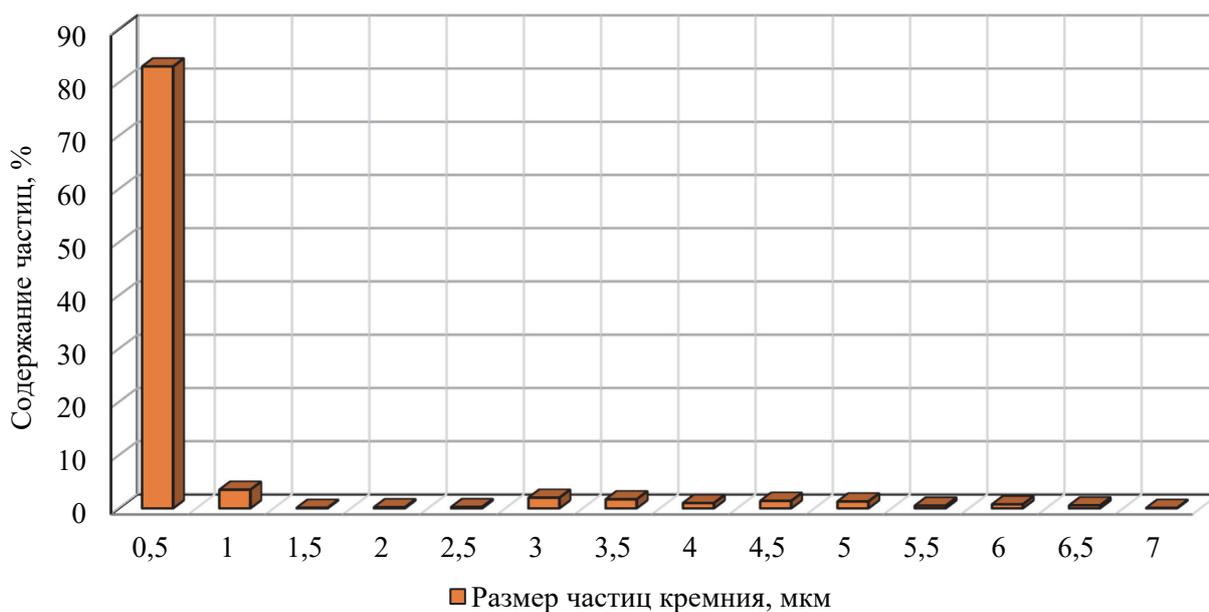
**Введение.** В настоящее время в качестве подложек для гибридных интегральных микросхем (ГИМС) в основном применяются керамические материалы благодаря их хорошим изоляционным свойствам. Вместе с тем к подложкам ГИМС, работающим в СВЧ-диапазоне, предъявляется ряд специфических требований. Идеальных материалов, обладающих полным набором необходимых свойств для изготовления подложек, не существует. В зависимости от выполняемых функций и условий работы ГИМС для подложек выбираются материалы, обладающие в большей мере необходимыми свойствами и удовлетворяющие комплексным требованиям. В идеальном случае подложка должна обладать малой удельной электропроводностью, химической инертностью, плоской и гладкой поверхностью, высокой диэлектрической прочностью, высокой удельной теплопроводностью, низкой стоимостью, малым разбросом по подложке значения диэлектрической постоянной, высокой химической и физической стойкостью при нагревании до 500°C в вакууме или на воздухе, температурным коэффициентом линейного расширения, по возможности, близким к температурному коэффициенту линейного расширения формируемых слоев [1–4]. В Республике Беларусь имеется много предприятий микроэлектронного профиля, применяющих монокристаллические кремниевые пластины для изготовления ГИМС и многокристалльных модулей. На этих предприятиях скопилось большое количество отходов данного материала, который пока нигде не используется. В нашей стране отсутствует производство оснований для изготовления гибридных интегральных микросхем и многокристалльных модулей. Необходимые керамические основания закупаются в России и Китае. Поэтому весьма актуальным представляется разработка отечественной технологии и организация производства качественных оснований, потребителями которых потенциально являются многие белорусские предприятия микроэлектронного профиля. Цель данной работы – исследование свойств кремниевых порошков, полученных из отходов микроэлектронного производства, изучение закономерностей процессов получения экспериментальных образцов оснований ГИМС и их свойств для дальнейшего использования как в различных металлургических процессах, так и при создании оснований ГИМС.

**Основная часть.** Исходное сырье представляло собой пластины монокристаллического кремния диаметром 100 мм, толщиной 0,5 мм. Вначале проводили предварительное измельчение с последующим отсевом осколков на сите 1 мм. Сырьем служил порошок, прошедший сито 1 мм. Дальнейшее измельчение выполняли с помощью вихревой струйной мельницы либо мельницы САНД с халцедоновыми чашами и шарами. С использованием данных сканирующей электронной микроскопии Mira (фирмы Tescan) и автоматического анализатора изображения Mini-Magiscan (фирмы Joyce Loebel) нами исследованы топография поверхности (рис. 1, а) и гистограммы распределения частиц измельченного порошка Si по размерам (рис. 1, б).

Установлено, что около 80% измельченных порошков заключено в интервале от 0 до 0,5 мкм. Минимальный размер частиц составил 68 нм, максимальный – до 6 мкм, средний размер частиц – 250 нм. Форма частиц наблюдалась преимущественно осколочная, иногда встречались частицы сферической формы.



а



б

Рис. 1. Топография поверхности (а) и гистограмма распределения частиц кремния по размерам (б) после измельчения в вихревой струйной мельнице

Насыпная плотность порошка равна  $0,44 \text{ г/см}^3$ , удельная поверхность  $\sim 6,4 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Для улучшения прочностных свойств экспериментальных образцов вносили в качестве легирующих добавок к измельченному кремнию стекла марок С7, С52 и аэросил марки А-175, имеющие наиболее близкие коэффициенты термического расширения (КТР) к кремнию. Изучали топографию, размер и форму частиц указанных легирующих добавок к измельченному кремнию. С целью равномерного распределения добавки использовали сухое смешивание измельченного кремния и легирующих добавок (до 20 об. %) в планетарной мельнице [5–8], поскольку мокрое смешивание указанных порошков вследствие их химической активности может приводить к их окислению [9, 10].

В интервале температур от комнатной до  $900^\circ\text{C}$  проведены термогравиметрические исследования кремниевых порошков, полученных измельчением отходов кремниевых пластин в вихревой мельнице, с легирующей добавкой 10 мас. % стекол марок С7 и С52 соответственно. Обнаружено, что при нагреве на воздухе до  $900^\circ\text{C}$  измельченных кремниевых порошков ( $d \sim 250 \text{ нм}$ ) их вес всегда только возрастал, причем наиболее интенсивно начиная с температуры  $725^\circ\text{C}$ . Это, вероятно, связано с окислением кремния, фазовыми превращениями различных модификаций кремнезема, плотности которых неодинаковы. Для образцов на основе измельченного кремния с добавками 10 мас. % стекол марок С7 и С52 интенсивное увеличение веса начинается с более низких температур ( $600^\circ\text{C}$ ). Наряду с

этим наблюдались области, где вес убывал, причем более интенсивно для композиций с добавкой стекла марки С7, что, возможно, обусловлено газовыделением из стекол.

Исследованы закономерности прессования измельченных кремниевых порошков с различными легирующими добавками в интервале давлений 100–700 МПа (рис. 2).

Установлено, что традиционным статическим методом без добавления связующих невозможно спрессовать указанные композиции. С использованием связующего лучше прессовались композиции со стеклом марок С7 и С52, их плотность возрастала от 1,4 до 1,8 г/см<sup>3</sup> с повышением давления до 700 МПа. Несколько хуже прессовались композиции с добавкой аэросила и исходный измельченный кремний со связующим (плотность менялась от 1,4 до 1,6 г/см<sup>3</sup>). Показаны преимущества использования импульсного прессования для получения образцов без связующего с относительной плотностью до 89% ( $\rho \sim 2,15$  г/см<sup>3</sup>).

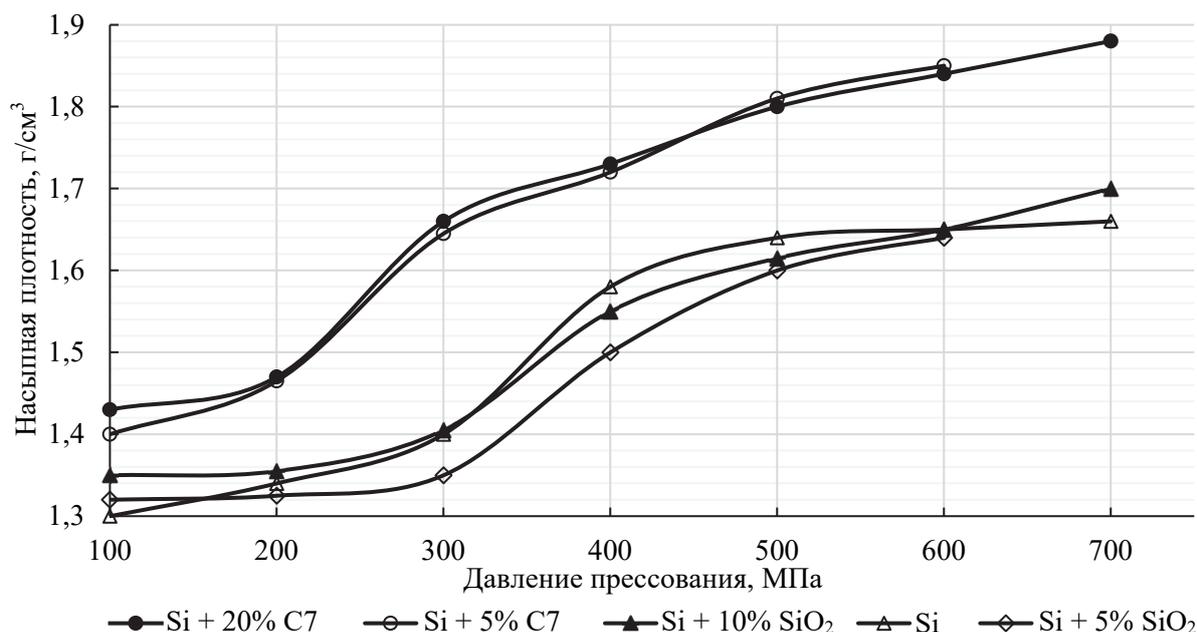


Рис. 2. Влияние давления статического прессования на плотность образцов измельченного кремния с различными легирующими добавками

Важной задачей при конструировании ГИМС представляется отвод тепла от большого количества близко расположенных на подложке тепловыделяющих компонентов, поэтому необходимы исследования и анализ теплофизических характеристик материала исследуемых экспериментальных образцов оснований. Определяющими теплоотвод факторами, которые могут оказывать существенное влияние в конечном итоге и на электрофизические характеристики, являются удельная теплопроводность, тепловое сопротивление и температурный коэффициент линейного расширения.

Исследование теплового расширения образцов оснований из субмикронного порошка кремния со стеклообразующими добавками было выполнено дилатометрическим методом (как на сырых, так и на спеченных образцах с помощью дифференциального дилатометра фирмы Netsch, работающего по методу сравнения изменения линейных размеров исследуемого материала и эталона). Исследуемые образцы имели прямоугольную форму длиной до 50 мм и с размером диагонали 4–6 мм. Измерения проводили в интервале температур от 20 до 1500°С в вакууме ( $10^{-4}$ – $10^{-5}$  мм рт. ст.) со скоростью нагрева от 0,2 до 200 град/мин. Результаты исследований по линейной усадке статически спрессованных образцов измельченного кремния в зависимости от температуры обработки при нагреве в вакууме (1300°С, 2 ч) в дилатометре позволили определить значение температурного коэффициента линейного расширения  $\alpha_t$  для чистого кремния ( $\sim 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

На основе дилатометрических исследований установлено, что наиболее интенсивно процесс усадки идет в диапазоне 600–900°C, начиная с 80 мин от начала спекания. После 160 мин спекания процесс усадки экспериментальных образцов существенно замедляется и примерно сравнивается с начальным этапом усадки (до 15 мин). Перегибы на кривой  $\Delta L = f(T)$  свидетельствовали о возможной смене механизмов уплотнения экспериментальных образцов при нагреве в вакууме.

Кинетические закономерности спекания экспериментальных образцов для оснований ГИМС, полученных из отходов кремниевых пластин, изучали в интервале температур 1100–1300°C (вакуум) и 900–1550°C (воздух) (рис. 3–5).

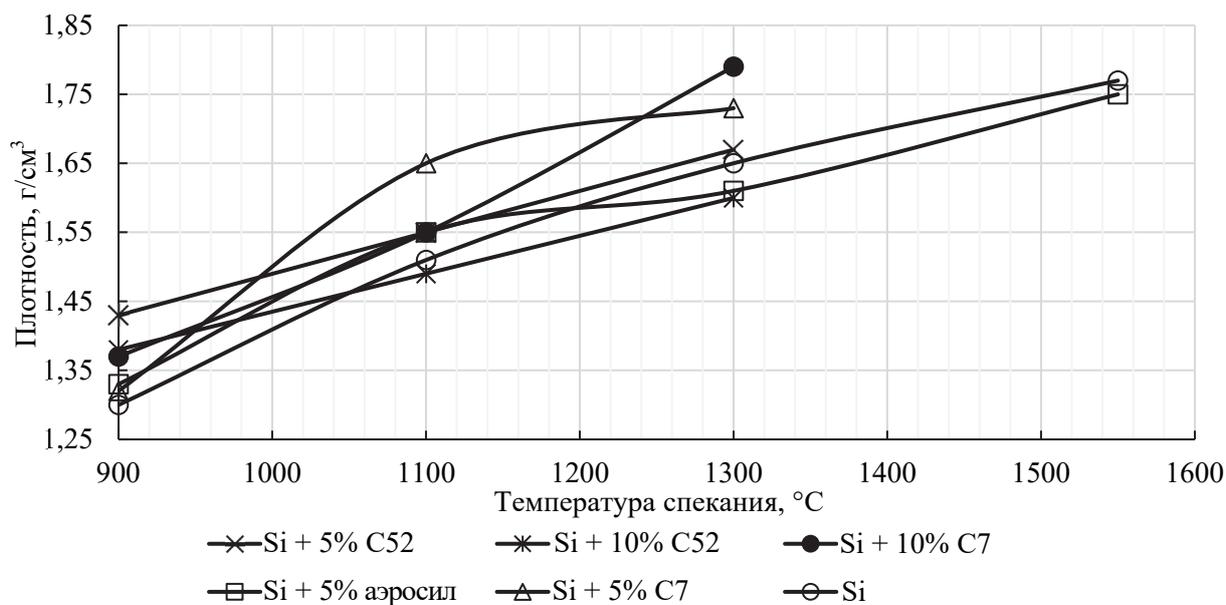


Рис. 3. Влияние температуры спекания на воздухе композиций на основе измельченного порошка кремния, полученных статическим методом из отходов пластин, на плотность спеченных экспериментальных образцов

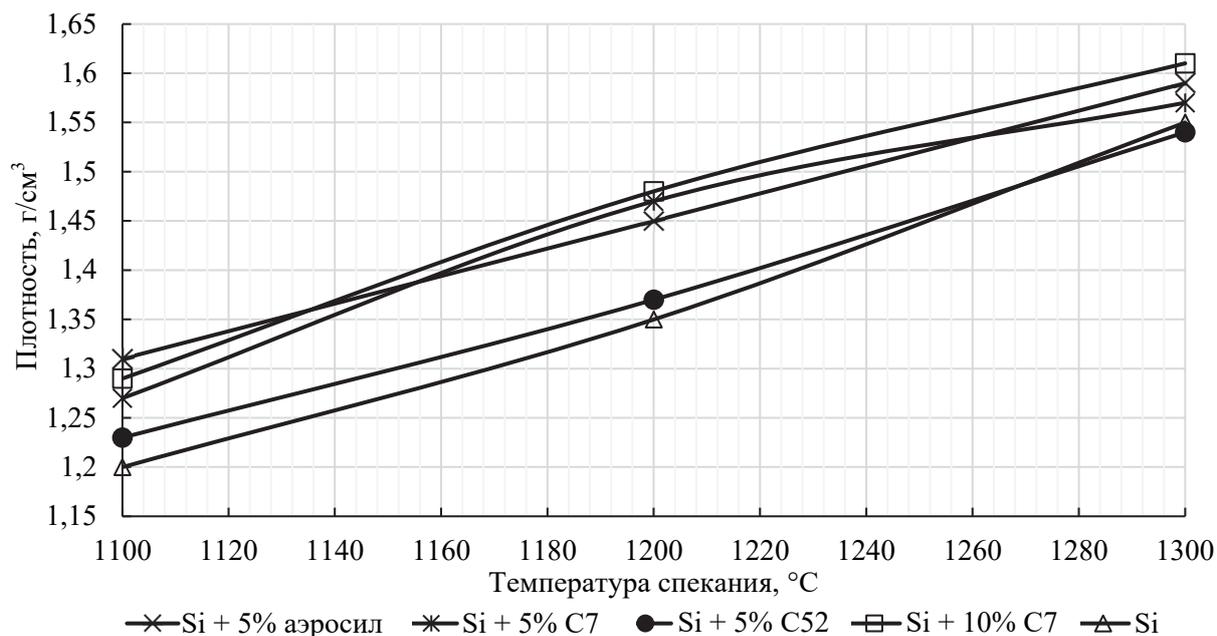


Рис. 4. Влияние температуры спекания в вакууме полученных статическим методом прессовок на их плотность

Использовали широко известный метод последовательных обжигов [11]. Спекание образцов осуществляли в камерной лабораторной электропечи ВТП 12/15 и в печи FSW-200/250-1750-ох/сп, варьируя время изотермической выдержки от 1 до 4 ч. Результаты исследования влияния температуры спекания на воздухе и в вакууме в интервале 900–1550°C на плотность, микроструктуру и фазовый состав экспериментальных образцов из измельченного кремния и кремния с добавкой стекла марок С7, С52 и аэросила представлены на рис. 3–6 и в табл. 1 [12, 13].

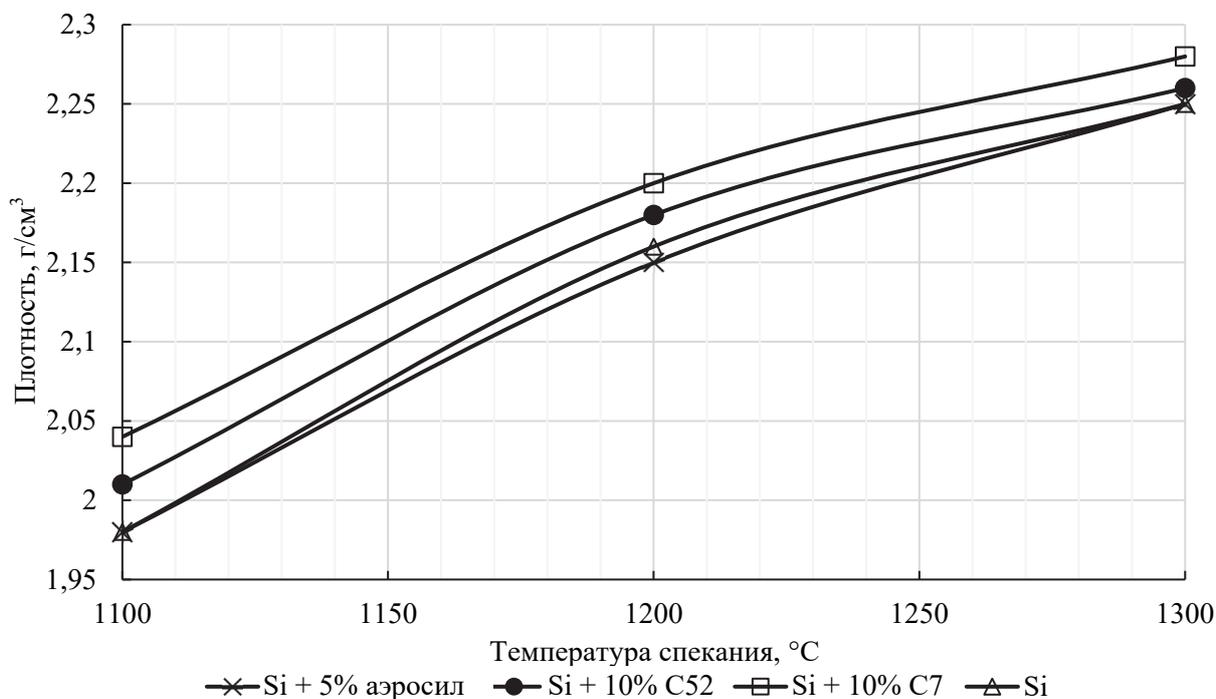


Рис. 5. Влияние температуры спекания на воздухе на плотность экспериментальных образцов на основе кремния, полученных импульсным методом

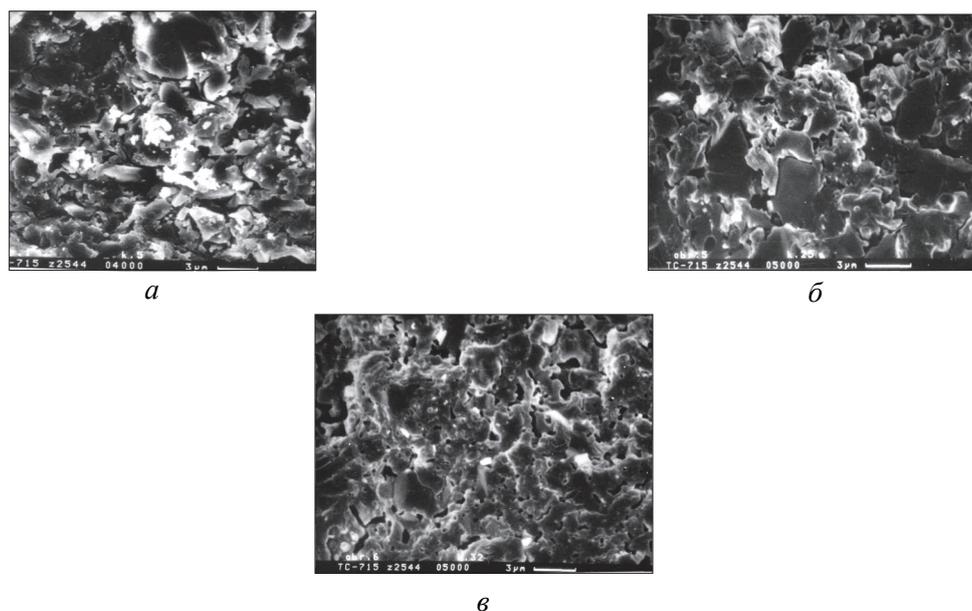


Рис. 6. Влияние режимов спекания на воздухе и содержания легирующей добавки сформованных импульсным прессованием образцов на их микроструктуру:  
 а – Si (1100°C, 2 ч); б – Si + 5% С7 (1100°C, 2 ч); в – Si (1250°C, 3 ч)

Анализ данных на рис. 3–5 показывает, что наибольшей плотностью из всех исследованных составов обладают образцы, полученные импульсным прессованием и последующим спеканием на воздухе (1300°C, 2 ч, плотность – 2,25–2,28 г/см<sup>3</sup>). Следует отметить, что при температурах спекания выше 1300°C происходило разложение легирующих стекол в образцах, наблюдалось интенсивное газовыделение и пористость сильно возрастала. Поэтому образцы с добавками стекол спекали при температурах до 1300°C. Экспериментальные образцы с добавками стекол марки С7, полученные при температуре до 1300°C, обладали более высокой плотностью, чем с добавками стекол марки С52 и чистого кремния. С ростом концентрации добавки до 10% плотность экспериментальных образцов также увеличивалась.

Таблица 1. Фазовый состав экспериментальных образцов, полученных из измельченных отходов пластин кремния, после различных видов технологической обработки

Образец	Si CUB [27,1402]	Si TETR [39,973]	SiO <sub>2</sub> TETR [31,1233]	SiO <sub>2</sub> HEX [14,260] тридимит	SiO <sub>2</sub> CUB [4,0359] кристобалит	SiO <sub>2</sub> [34,717]	SiO <sub>2</sub> CUB [27,605]	SiO <sub>2</sub> TETR [4,379] кристобалит	SiO <sub>2</sub> ROM [38,651]	SiO <sub>2</sub> MON [38,360] моганит	SiO <sub>2</sub> MON [18,1170] тридимит	SiO <sub>2</sub> ORT [35,63]	SiO <sub>2</sub> ORT [38,197]	SiO <sub>2</sub> TETR [15,26] стишовит
Исходная пластина, монокр. Si	100	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Si, мол. в ВИМ-80	98,0	–	–	0,7	0,6	–	–	–	0,4	–	0,3	–	–	–
Si, мол., имп. + 1100°C, 2 ч (воздух)	54,8	0,7	–	–	–	10,6	30,2	–	0,9	–	–	–	–	–
Si, мол., стат. + 1100°C, 40 мин (вакуум)	95,3	–	–	0,7	0,5	–	–	–	1,1	–	0,1	–	–	0,8
Si, мол., стат. + 1450°C, 2 ч (воздух)	35,0	–	–	–	–	–	–	63,6	–	–	–	–	–	–
Si + 5% С7, стат. + 880°C, 2 ч (воздух)	77,8	–	1,1	–	–	–	–	7,3	–	–	9,3	–	4,4	–
Si + 5% С52, стат. + 880°C, 2 ч (воздух)	57,5	–	–	–	–	–	–	41,6	–	–	–	–	–	–
Si + 15% С52, имп. + 1100°C, 2 ч (воздух)	53,3	–	–	–	–	2,2	–	42,4	–	–	–	–	–	–

Примечание. монокр. – монокристаллический; мол. – молотый; имп. – импульсное прессование; стат. – статическое прессование.

Проведенный рентгенофазовый анализ (ДРОН-3) исходного материала кремниевых пластин, измельченного порошка кремния в вихревой мельнице и спеченных образцов в вакууме и на воздухе (табл. 1) показал сильную зависимость фазового состава от среды отжига (вакуум, воздух) и условий обработки (статические, динамические методы обработки, температурный режим). Порошок, полученный измельчением отходов кремниевых пластин в вихревой струйной мельнице ВИМ-80, содержал 98% Si кубической модификации. У образцов, спеченных в вакууме (1100°C, 40 мин), полученных статическим методом, содержалось 95% Si кубической модификации. При низких температурах спекания на воздухе (880°C, 2 ч) у статически спрессованных образцов Si + 5% С7 содержание кремния составляло около 78%. Увеличение температуры спекания на воздухе до 1450°C, 2 ч приводило к падению содержания Si кубической модификации до 35%. Таким образом, варьируя технологическими режимами обработки и исходным составом, можно получать экспериментальные образцы оснований ГИМС с полупроводниковым либо диэлектрическим типом проводимости.

Из всех исследованных образцов наибольшей пористостью обладал материал из измельченного кремния без добавок, спеченный в вакууме при 1300°C (пористость ~ 15%). Средний размер пор составлял 5–10 мкм. Поры достаточно равномерно распределены по объему. Средний размер спеченных кристаллов равен 10–20 мкм. Для образцов того же состава, спеченных на воздухе при 1330 и 1550°C, пористость не превышала 10 и 6% соответственно, размер пор был 1–2 мкм, а для спеченных кристаллитов – 1–3 мкм. Наибольшей плотностью обладали образцы, полученные импульсным прессованием и последующим спеканием на воздухе (1250°C, 3 ч) (относительная плотность  $\rho_{отн} \sim 97\%$ ), а также образцы, полученные статическим прессованием и спеканием (1550°C, 2 ч) ( $\rho_{отн} \sim 93\%$ ). Экспериментальные образцы с добавками стекол марки С7, полученные при температурах до 1300°C, обладали более высокой плотностью, чем образцы с добавками стекол марки С52 и чистого кремния. С увеличением концентрации добавки до 10% плотность экспериментальных образцов также возрастала.

Необходимость использования в качестве исходного материала субмикронных порошков обусловлена тем, что для работы в СВЧ-диапазоне одним из важных требований, предъявляемых к структуре подложек ГИМС, является малый размер зерен материала и неоднородностей состава. Увеличивающийся уровень интеграции приводит к требованию повышения коэффициента теплопроводности материала подложек [12, 13]. Поэтому нами проведено исследование теплофизических свойств экспериментальных образцов, полученных из отходов кремниевых пластин, в частности, определение коэффициента теплопроводности (табл. 2).

Таблица 2. Результаты измерения теплопроводности образцов на основе кремния, полученных из отходов пластин статическим методом

Тип образца и режим получения	Размеры, мм	Измеряемая сторона	Среднее значение теплопроводности, Вт/(м · К)
Si <sub>м</sub> + 10% С7, 1200°C, 2 ч	10,2×2,20	Диск	12,86
Si <sub>м</sub> , 1200°C, 2 ч	10,6×1,85	Диск	13,54
Si <sub>м</sub> + 20% С7, 1200°C, 2 ч	10,6×1,70	Диск	14,00
Si <sub>кр</sub> , 1200°C, 2 ч	10,4×1,70	Диск	19,90
Si <sub>кр</sub> , 1200°C, 2 ч	10,5×2,10	Диск	24,73

Примечание. Si<sub>м</sub> – дисперсность исходного порошка 0,1–0,2 мкм; Si<sub>кр</sub> – дисперсность исходного порошка 1–3 мкм.

Для измерений использовался компьютерный измеритель теплопроводности КИТ-02Ц, который предназначен для определения теплопроводности плоских изделий из металлов, керамики и других материалов. Прибор обеспечивает измерение теплопроводности в диапазоне 10–600 Вт/(м · К).

Анализ экспериментальных данных показывает, что более высокий коэффициент теплопроводности имеют экспериментальные образцы, полученные из более крупного порошка кремния (дисперсностью 1–3 мкм,  $\lambda \sim 20\text{--}25$  Вт/(м · К)). Образцы из ультрадисперсного порошка ( $d \sim 0,1\text{--}0,2$  мкм) имеют более низкий коэффициент теплопроводности ( $\lambda \sim 13\text{--}14$  Вт/(м · К)). Существенного влияния легирующие добавки стекла марки С7 (в интервале концентраций до 20 мас. %) не оказывали.

Известно [14, 15], что вклад в теплопроводность полупроводников вносят фононы и свободные электроны, а коэффициент теплопроводности определяется формулой

$$\lambda = \frac{1}{3} \cdot C \cdot l_{пр} \cdot v_{зв},$$

где  $C$  – теплоемкость, Дж/(м<sup>3</sup> · К);  $l_{пр}$  – средняя длина свободного пробега фононов (или электронов), нм;  $v_{зв}$  – скорость распространения фононов, которая примерно равна скорости звука.

Коэффициент  $1/3$  отражает тот факт, что фононы могут двигаться по всем трем направлениям.

Полученные нами более низкие значения теплопроводности (почти в 2 раза) для образцов из ультрадисперсного порошка ( $d \sim 0,1-0,2$  мкм), чем для образцов из микронного порошка ( $d \sim 1-3$  мкм), соответственно равные 13 и 25 Вт/(м · К), связаны с дополнительным рассеянием фононов на границах зерен у более мелкозернистого образца. Следует подчеркнуть, что более мелкозернистая структура оснований ГИМС очень перспективна в СВЧ-диапазоне, но в то же время более крупнозернистая структура ведет к более высоким значениям теплопроводности. Поэтому в каждом конкретном случае использования оснований ГИМС необходимо учитывать это. Однако следует отметить, что хотя полученное нами значение теплопроводности для образца из микронного порошка кремния ( $d \sim 1-3$  мкм) без легирующих добавок, спеченного на воздухе при  $1200^\circ\text{C}$ , 2 ч, составило 25 Вт/(м · К). А это ниже значения теплопроводности монокристаллического кремния (83,8 Вт/(м · К)) [15], но сравнимо с теплопроводностью сапфира (18–27 Вт/(м · К)) и гораздо выше теплопроводности монокристалла кварца (12 Вт/(м · К)) и ситаллов (1–2 Вт/(м · К)).

Поскольку для подложек ГИМС требуется также высокая механическая прочность, необходимая для противодействия напряжениям, возникающим при сверлении и получении сложной формы, а также податливость царапанию, разрезанию, возможность разделения на модули, нами проведены измерения микротвердости и коэффициента трещиностойкости (вязкости разрушения) полученных экспериментальных образцов (табл. 3).

Полученные невысокие значения микротвердости ( $H_v \sim 9,0-11,5$  ГПа) и коэффициента вязкости разрушения ( $K_{1C} \sim 0,9-1,2$  МПа · м<sup>1/2</sup>) близки к литературным данным и подтверждают известное положение о высокой хрупкости кремниевых материалов [14].

Таблица 3. Влияние технологических режимов изготовления и состава композиционного материала на основе измельченного кремния на его микротвердость ( $H_v$ ) и вязкость разрушения ( $K_{1C}$ )

Состав материала	Режим получения	Условия спекания (воздух)	$H_v$ , ГПа	$K_{1C}$ , МПа · м <sup>1/2</sup>
Si + 10% C7	Статический	1100°C, 2 ч + 1250°C, 3 ч	8,62	0,9
Si + 10% C7	Статический	1250°C, 3 ч	10,40	1,0
Si + 20% C7	Статический	900°C, 2 ч (двукратно)	10,41	1,2
Si + 20% C7	Статический	1100°C, 2 ч	10,65	1,2
Si + 20% C7	Статический	1250°C, 3 ч	9,57	0,9
Si	Импульсный	1100°C, 2 ч	8,77	0,9
Si	Импульсный	1250°C, 3 ч	9,76	1,0
Si + 10% C7	Импульсный	1100°C, 2 ч	11,50	0,9
Si + 10% C7	Импульсный	1250°C, 3 ч	10,10	1,0

Согласно нашим экспериментальным данным, максимальное значение микротвердости составило 11,5 ГПа для состава Si + 10% C7, полученного импульсным прессованием и последующим спеканием на воздухе (1100°C, 2 ч). Для статически спрессованных образцов максимальное значение микротвердости и коэффициента вязкости разрушения составило 10,65 ГПа и 1,2 МПа · м<sup>1/2</sup> для состава Si + 20% C7 после спекания на воздухе (1100°C, 2 ч). Отмечено падение микротвердости экспериментальных образцов с добавками стекол и ростом температуры спекания от 1100 до 1250°C, что, вероятно, связано с превращениями, происходящими в стеклах при нагревании.

**Заключение.** В результате проведенных исследований выявлены закономерности формирования и спекания экспериментальных образцов оснований ГИМС, полученных из измельченных порошков отходов кремниевых монокристаллических пластин. Исследован фазовый состав экспериментальных образцов оснований ГИМС в зависимости от режимов

обработки. Установлена сильная зависимость фазового состава от среды отжига (вакуум, воздух) и условий обработки (статические, динамические методы, температурный режим). Показано, что, варьируя технологическими режимами обработки и исходным составом, можно получать экспериментальные образцы оснований ГИМС с полупроводниковым либо диэлектрическим типом проводимости.

Изучены особенности микроструктуры экспериментальных образцов из измельченного кремния и кремния с добавками стекол до 10% в зависимости от метода получения, среды и температуры. Оценены плотность, пористость, размер кристаллитов и их распределение.

Исследованы физико-механические свойства экспериментальных образцов (шероховатость, микротвердость, коэффициент вязкости разрушения, а также коэффициент теплопроводности, коэффициент термического расширения и удельное сопротивление) в зависимости от технологических режимов изготовления и состава композиции. На образцах, полученных статическим методом (1200°C, 2 ч, воздух), шероховатость составила  $R_a \sim 0,113$  мкм, микротвердость –  $H_v \sim 11,5$  ГПа, коэффициент вязкости разрушения –  $K_{Ic} \sim 1,2$  МПа · м<sup>1/2</sup>, коэффициент теплопроводности – 25 Вт/(м · К), коэффициент термического расширения –  $2,3 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>, удельное электрическое сопротивление –  $\rho = 10^9$ – $10^{12}$  Ом · см. Показано, что использование в качестве исходного материала измельченных кремниевых порошков субмикронного диапазона позволяет получать высокоплотные мелкозернистые (до 1,0–1,5 мкм) подложки, которые перспективны для использования в СВЧ-диапазоне.

### Список литературы

1. Сорокин В. С., Антипов Б. Л., Лазарева Н. П. Материалы и элементы электронной техники: в 2 т. СПб.: Лань, 2016. Т. 2. 565 с.
2. Марков В. Ф., Мухамедзянов Х. Н., Маскаева Л. Н. Материалы современной электроники. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. 272 с.
3. Коледов Л. А. Технология и конструкции микросхем, микропроцессоров и микросборок. СПб.: Лань, 2008. 394 с.
4. Новые материалы для тонкопленочных функциональных элементов электронной техники / А. М. Гиро [и др.]. Минск: Навука і тэхніка, 1994. 206 с.
5. Technology for production of nano-materials by fine milling of used ceramic targets and consolidation of powder in conditions of intense power treatment / A. F. Ilyuschenko [et al.] // Euro PM 2003. Europ. Congress and Exhibition on Powder Metallurgy. Valencia, Spain, Oct. 20–22, 2003. Vol. 1. P. 147–153.
6. Получение наноразмерных и субмикронных порошков из отходов кремниевых пластин с использованием вихревой мельницы / В. А. Сокол [и др.] // Порошковая металлургия. 2004. Вып. 27. С. 240–247.
7. Магнитомягкие ферриты и техническая керамика для радиоэлектроники и приборостроения / С. Г. Барай [и др.] // Порошковая металлургия и защитные покрытия в машино- и приборостроении: сб. докл. Междунар. науч.-техн. семинара, провод. в рамках 9-й Междунар. выст. «Порошковая металлургия – 2003», Минск, 25 марта 2003 г. Минск, 2003. С. 42–63.
8. Получение методом механохимии ультрадисперсных порошков кремния и исследование их физико-химических свойств / А. А. Ковалевский [и др.] // Нано- и микросистемная техника. 2017. Т. 19, № 11. С. 667–673.
9. Ковалевский А. А., Шевченко А. А., Строгова А. С. Особенности окисления микро- и наноструктурных порошков кремния // Неорганические материалы. 2008. Т. 44, № 5. С. 1–5.
10. Kovalevskii A. A., Shevchenok A. A., Strogova A. A. Oxidation Behavior of Micro- and Nanostructured Silicon Powders // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. Singapore, 2009. P. 389–393.
11. Стрелов К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. М.: Металлургия, 1985. 480 с.

12. Современные керамические материалы различного назначения / С. Г. Барай [и др.] // Прогрессивные процессы порошковой металлургии: материалы Междунар. симп., Минск, 28–31 марта 2005 г. Минск, 2005. С. 89–110.

13. Шевченко А. А., Виолентий Д. Р. Закономерности спекания оснований гибридных интегральных микросхем, полученных из отходов кремниевых пластин // Наноструктурные материалы – 2004: Беларусь – Россия: сб. материалов III Междунар. семинара, Минск, 12–15 окт. 2004 г. Минск, 2004. С. 150–151.

14. Гнесин Г. Г., Дубок В. А., Ковенский И. И. Спеченные материалы для электротехники и электроники. М.: Металлургия, 1981. 344 с.

15. Игамбердыев Х. Т., Мамадалимов А. Т., Хабибуллаев П. К. Теплофизика кремния. Ташкент: Фан, 1990. 136 с.

## References

1. Sorokin V. S., Antipov B. L., Lazareva N. P. *Materialy i elementy elektronnoy tekhniki* [Materials and elements of electronic equipment]: in 2 vol. St. Petersburg, Lan' Publ., 2016. Vol. 2. 565 p. (In Russian).

2. Markov V. F., Mukhamedzyanov Kh. N., Maskaeva L. N. *Materialy sovremennoy elektroniki* [Materials of modern electronics]. Ekaterinburg, Izdatel'stvo Ural'skogo universiteta Publ., 2014. 272 p. (In Russian).

3. Koledov L. A. *Tekhnologiya i konstruksii mikroskhem, mikroprotssorov i mikroborok* [Technology and design of microcircuits, microprocessors and microassemblies]. St. Petersburg, Lan' Publ., 2008. 394 p. (In Russian).

4. Giro A. M., Goncharova O. V., Kurmashev V. I., Shevchenok A. A. *Novyye materialy dlya tonkoplenochnykh funktsional'nykh elementov elektronnoy tekhniki* [New materials for thin-film functional elements of electronic equipment]. Minsk, Navuka i tekhnika Publ., 1994. 206 p. (In Russian).

5. Ilyuschenko A. F., Savich V. V., Pilinevich L. P., Tumilovich M. V., Baray S. G., Shevchenok A. A. Technology for production of nano-materials by fine milling of used ceramic targets and consolidation of powder in conditions of intense power treatment. *Euro PM 2003. Europ. Congress and Ehibition on Powder Metallurgy*. Valencia, Spain, 2003, vol. 1, pp. 147–153 (In Russian).

6. Sokol V. A., Shevchenok A. A., Violentii D. R., Sorokin V. V. Obtaining nanoscale and submicron powders from silicon wafer waste using a vortex mill. *Poroshkovaya metallurgiya* [Powder Metallurgy], 2004, issue 27, pp. 240–247 (In Russian).

7. Baray S. G., Shevchenok A. A., Shelehina V. M., Prohorov O. A. Soft magnetic ferrites and technical ceramics for radio electronics and instrument making. *Poroshkovaya metallurgiya i zashchitnyye pokrytiya v mashino- i priborostroenii: sbornik dokladov Mezhdunarodnogo nauchno-tekhnicheskogo seminar, provodimogo v ramkakh 9-y Mezhdunarodnoy vystavki "Poroshkovaya metallurgiya – 2003"* [Powder metallurgy and protective coatings in mechanical engineering and instrument making: collection of reports from the International scientific and technical seminar, held within the framework of the 9th International Exhibition "Powder Metallurgy – 2003"]. Minsk, 2003, pp. 42–63 (In Russian).

8. Kovalevskii A. A., Strogova A. S., Shevchenok A. A., Kotov D. A., Gran'ko V. S. Obtaining ultra-dispersed silicon powders by mechanochemistry and studying their physicochemical properties. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika* [Nano- and microsystems technology], 2017, vol. 19, no. 11, pp. 667–673 (In Russian).

9. Kovalevskii A. A., Shevchenok A. A., Strogova A. S. Features of oxidation of micro- and nanostructured silicon powders. *Neorganicheskiye materialy* [Inorganic materials], 2008, vol. 44, no. 5, pp. 1–5 (In Russian).

10. Kovalevskii A. A., Shevchenok A. A., Strogova A. S. Oxidation Behavior of Micro- and Nanostructured Silicon Powders. *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures*. Singapore, 2009, pp. 389–393 (In Russian).

11. Strelov K. K. *Teoreticheskiye osnovy tekhnologii ognepornykh materialov* [Theoretical foundations of refractory materials technology]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985. 480 p. (In Russian).

12. Baray S. G., Shevchenok A. A., Shelehina V. M., Prohorov O. A., Violentii D. R. Modern ceramic materials for various purposes. *Progressivnyye protsessy poroshkovoy metallurgii: materialy Mezhdunarodnogo simpoziuma* [Advanced powder metallurgy processes: proceedings of the International symposium]. Minsk, 2005, pp. 89–110 (In Russian).

13. Shevchenok A. A., Violentii D. R. Regularities of sintering of bases of hybrid integrated circuits obtained from waste silicon wafers. *Nanostrukturnyye materialy-2004: Belarus' – Rossiya: sbornik materialov III Mezhdunarodnogo seminara* [Nanostructured materials – 2004: Belarus – Russia: collection of materials of the III International seminar]. Minsk, 2004, pp. 150–151 (In Russian).

14. Gnesin G. G., Dubok V. A., Kovensky I. I. *Spechennyye materialy dlya elektrotekhniki i elektroniki* [Sintered materials for electrical engineering and electronics]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1981. 344 p. (In Russian).

15. Igamberdyev Kh. T., Mamadalimov A. T., Khabibullaev P. K. *Teplofizika kremniya* [Thermophysics of silicon]. Tashkent, Fan Publ., 1990. 136 p. (In Russian).

### Информация об авторах

**Шевченко Александр Аркадьевич** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры естественнонаучных дисциплин. Белорусский государственный аграрный технический университет (пр-т Независимости, 99/1, 220023, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alexshev56@mail.ru. SPIN-код: 1867-4405. Scopus ID: 6506256980. ORCID: 0000-0003-0102-9254.

**Королевич Майя Васильевна** – доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры естественнонаучных дисциплин. Белорусский государственный аграрный технический университет (пр-т Независимости, 99/1, 220023, Минск, Республика Беларусь). E-mail: korolevi@dragon.bas-net.by. Scopus ID: 6603273060.

**Андрианов Виктор Михайлович** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры электроснабжения и электротехники. Белорусский государственный аграрный технический университет (пр-т Независимости, 99/1, 220023, Минск, Республика Беларусь). E-mail: v.andrianov71@gmail.com. Scopus ID: 24781904700.

**Сергиевич Ольга Александровна** – кандидат технических наук, доцент кафедры физико-химических методов и обеспечения качества. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: topochka.83@mail.ru. SPIN-код: 8684-8570. Scopus ID: 57195438045. ORCID: 0000-0001-8515-011X.

### Information about the authors

**Shevchenok Aleksandr Arkad'yevich** – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Natural Sciences. Belarusian State Agrarian Technical University (99/1 Nezavisimosti Ave., 220023, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alexshev56@mail.ru. SPIN code: 1867-4405. Scopus ID: 6506256980. ORCID: 0000-0003-0102-9254.

**Korolevich Mayya Vasil'yevna** – DSc (Physics and Mathematics), Associate Professor, Professor, the Department of Natural Sciences. Belarusian State Agrarian Technical University (99/1 Nezavisimosti Ave., 220023, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: korolevi@dragon.bas-net.by. Scopus ID: 6603273060.

**Andrianov Viktor Mikhaylovich** – DSc (Physics and Mathematics), Professor, the Department of Power Supply and Electrical Engineering. Belarusian State Agrarian Technical University (99/1 Nezavisimosti Ave., 220023, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v.andrianov71@gmail.com. Scopus ID: 24781904700.

**Sergievich Olga Aleksandrovna** – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Physicochemical Methods and Quality Assurance. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: topochka.83@mail.ru. SPIN code: 8684-8570. Scopus ID: 57195438045. ORCID: 0000-0001-8515-011X.

Поступила 12.11.2025

УДК 678.046.3

**А. В. Касперович<sup>1</sup>, В. В. Боброва<sup>1</sup>, С. А. Ефремов<sup>2</sup>, С. В. Нечипуренко<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет<sup>2</sup>Казахский национальный университет имени аль-Фараби**ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОД-КРЕМНИСТОГО ГИБРИДНОГО  
НАПОЛНИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ КАРБОНИЗИРОВАННЫХ ОТХОДОВ  
ПРОИЗВОДСТВА РИСА В ПРОТЕКТОРНОЙ ЧАСТИ ШИНЫ**

Утилизация агропромышленных отходов является одной из основных экологических проблем. Благодаря наличию кремнезема в некоторых отходах сельскохозяйственных культур, данные материалы можно использовать в различных отраслях промышленности для замены коммерческих продуктов. Целью работы являлось изучение основных технологических, физико-механических и упруго-гистерезисных свойств эластомерных композиций на основе синтетического бутадиен-стирольного каучука, предназначенных для изготовления протекторной части летней легковой шины, при частичной замене (10,0 и 20,0 мас. ч.) высокоусиливающего кремнекислотного наполнителя Экстрасил ВД150 на углерод-кремнистый наполнитель, полученный путем карбонизации в пиролизной печи отходов производства риса при температуре 550–600°C. Определено, что замена Экстрасил ВД150 в дозировке до 20 мас. ч. на углерод-кремнистый наполнитель в протекторных резинах приводит к уменьшению показателя вязкости по Муни до 5,3% и оптимального времени вулканизации до 9,2%, повышению пластической деформации до 7,7% и клейкости резиновых смесей на 31,3–34,4%, снижению модуля потерь и тангенса механических потерь до 24,0 и 14,3% соответственно, увеличению эластичности по отскоку до 6,3% и усталостной выносливости до 2,7 тыс. циклов, а также уменьшению температуры внутри образца до 4,7%. Однако установлено, что применение 20,0 мас. ч. углерод-кремнистого наполнителя вызывает существенное снижение прочностных показателей исследуемых резин (условной прочности при растяжении как до, так и после теплового старения до 27,0%). При этом использование углерод-кремнистого наполнителя в дозировке 10,0 мас. ч. способствует получению резин с комплексом технологических, динамических и эксплуатационных характеристик, незначительно различающихся с показателями промышленной композиции. Таким образом, определена возможность применения углерод-кремнистого наполнителя в дозировке не более 10,0 мас. ч. с обязательной корректировкой содержания вулканизирующей группы и пластификатора.

**Ключевые слова:** углерод-кремнистый наполнитель, протекторные резины, тангенс механических потерь, теплообразование.

**Для цитирования:** Касперович А. В., Боброва В. В., Ефремов С. А., Нечипуренко С. В. Применение углерод-кремнистого гибридного наполнителя на основе карбонизированных отходов производства риса в протекторной части шины // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, полимерное материаловедение. 2026. № 1 (301). С. 26–44.

DOI: 10.52065/2520-2669-2026-301-3.

**A. V. Kasperovich<sup>1</sup>, V. V. Bobrova<sup>1</sup>, S. A. Efremov<sup>2</sup>, S. V. Nechipurenko<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Belarusian State Technological University<sup>2</sup>Al-Farabi Kazakh National University**APPLICATION OF CARBON-SILICA HYBRID FILLER BASED  
ON CARBONIZED RICE PRODUCTION WASTE IN THE TREAD PART OF A TIRE**

Utilization of agro-industrial waste is one of the main environmental problems. Due to the presence of silica in some agricultural waste, these materials can be used in various industries to replace commercial products. The aim of the work was to study the main technological, physical-mechanical and elastic-hysteresis properties of elastomer compositions based on synthetic styrene-butadiene rubber, intended for the manufacture of the tread-running part of a summer passenger car tire, with partial replacement (10.0 and 20.0 wt. parts) of the highly reinforcing silica filler Extrasil VD150 with a carbon-silica filler obtained by carbonization in a pyrolysis furnace of rice production waste at a temperature of 550–600°C.

It was determined that the replacement of Extrasil VD150 in a dosage of up to 20 wt. parts. The addition of 20.0 wt. parts of carbon-silica filler to tread rubber reduces the Mooney viscosity by up to 5.3% and the optimal vulcanization time by up to 9.2%, increases plastic deformation by up to 7.7% and the tackiness of rubber compounds by 31.3–34.4%, decreases the loss modulus and mechanical loss tangent by up to 24.0 and 14.3% respectively, increases rebound elasticity by up to 6.3% and fatigue endurance by up to 2.7 thousand cycles, and reduces the temperature inside the sample by up to 4.7%. However, it was found that the use of 20.0 wt. parts of carbon-silica filler leads to a significant decrease in the strength properties of the studied rubbers (conditional tensile strength both before and after thermal aging up to 27.0%). Moreover, the use of carbon-silica filler at a dosage of 10.0 wt. parts results in rubbers with a range of technological, dynamic, and performance characteristics that differ only slightly from those of the industrial composition. Thus, the feasibility of using carbon-silica filler at a dosage of no more than 10.0 wt. parts, with mandatory adjustments to the vulcanizing group and plasticizer content, has been determined.

**Keywords:** carbon-silica filler, tread rubber, mechanical loss tangent, heat generation.

**For citation:** Kasperovich A. V., Bobrova V. V., Efremov S. A., Nechipurenko S. V. Application of carbon-silica hybrid filler based on carbonized rice production waste in the tread part of a tire. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Polymer Materials Science*, 2026, no. 1 (301), pp. 26–44 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2026-301-3.

**Введение.** Автомобильные шины с улучшенными эксплуатационными характеристиками, такими как показатель сопротивления качению, безопасность, долговечность, экологичность, должны соответствовать непрерывно возрастающим требованиям потребителей. В этом аспекте армирующие материалы различного типа (технический углерод и коллоидная кремнекислота) добавляются в резиновые смеси для улучшения некоторых основных требований к свойствам, таких как модуль, твердость, прочность на разрыв и сопротивление разрыву. Кроме того, в настоящее время существует необходимость улучшения и оптимизации ключевых характеристик протектора автомобильных шин, среди которых сцепление на мокрой дороге, сопротивление качению и износ. Шины обычно содержат 30–35% технического углерода различных марок, который используется в качестве усиливающего наполнителя для различных деталей шины [1, 2].

После 1992 г., когда компания Michelin впервые представила диоксид кремния в качестве функционального наполнителя для протекторных смесей шин легковых автомобилей [3], показав, что добавки SiO<sub>2</sub> могут снизить сопротивление качению и улучшить сцепление на мокрой дороге, протекторы шин, армированные диоксидом кремния, стали предметом интенсивных исследований с целью обеспечения производства шин с улучшенными эксплуатационными параметрами, показателями энергосбережения и безопасности вождения [4–6]. В качестве перспективного сырья для получения кремнийсодержащих наполнителей можно рассматривать отходы производства зерновых культур, а именно риса, производство которого занимает центральное место в обеспечении продуктами питания и удовлетворении энергетических потребностей почти половины населения планеты [7, 8]. Однако при этом ежегодный объем отходов производства сельскохозяйственной продукции в виде рисовой шелухи и стебля (соломы) в настоящее время достигает порядка 700 млн т, что представляет собой серьезную экологическую проблему.

Одним из перспективных методов практического использования продуктов переработки рисовой шелухи и стебля является применение их карбонизатов в составе эластомерных композиций в качестве замены промышленных наполнителей [9–14]. Из-за своей низкой цены и большого содержания кремнезема по сравнению с другими натуральными материалами рисовая шелуха была признана подходящей для широкого спектра использования в производственных и прикладных процессах.

Уникальные физико-химические характеристики рисовой шелухи, а именно высокое содержание аморфного кремнезема (87–97 мас. % SiO<sub>2</sub>), развитая пористая структура, низкая плотность и большая удельная поверхность, обуславливают ее востребованность в различных

промышленных процессах [15–17]. Учитывая многочисленные проведенные исследования [18–20], очевидно, что применение золы рисовой шелухи распространено в широком промышленном секторе, в том числе в составе эластомерных композиций. В работе [18] исследовались механические характеристики материалов на основе натурального каучука, содержащих золу рисовой шелухи (ЗРШ) при различных дозировках от 0 до 40 частей на 100 частей каучука в сравнении с коммерческими армирующими наполнителями (кремнеземом и техническим углеродом). Результаты показали, что включение ЗРШ в натуральный каучук улучшило твердость, но снизило прочность на растяжение и прочность на раздир. Другие свойства, такие как модуль Юнга и потери при истирании, остались без значительных изменений. Однако ЗРШ характеризуется лучшей упругостью, чем коммерческие кремнезем и технический углерод.

Также было предпринято много попыток использовать ЗРШ в качестве наполнителя для синтетических каучуков. В одной из таких попыток [19] было установлено, что введение ЗРШ низкой дисперсности в композиции на основе нитрильного каучука до 60 мас. ч. способствует незначительному изменению механических свойств резин, улучшению термической стабильности вулканизатов, что дает возможность применения ЗРШ в качестве наполнителя, обеспечивая как экономические, так и экологические преимущества. Однако в работе [20] исследовали влияние дозировки ЗРШ на свойства материалов на основе натурального каучука и обнаружили, что данный наполнитель ухудшает механические свойства (предел прочности при растяжении, модуль упругости, твердость, стойкость к истиранию и прочности на разрыв) по сравнению с усиливающими наполнителями, такими как диоксид кремния и технический углерод.

Стоит отметить, что значительное количество исследований посвящено получению из ЗРШ аморфного диоксида кремния [21–26], который характеризуется более высокой реакционной способностью и меньшим содержанием примесей по сравнению с кристаллическими формами кремнезема, такими как кварц и кристобалит. Сообщалось [27], что применение диоксида кремния, полученного из отходов рисовой шелухи путем химической обработки и последующего прокалывания при температуре 600°C, при низких дозировках (до 20 мас. ч.) в составе рецептур для протекторных шин на основе натурального каучука приводит к увеличению прочности на разрыв, твердости и модуля упругости, в то время как относительное удлинение при разрыве и сопротивление истиранию незначительно снижались.

Исследование [28], проведенное для сравнения кремнезема, полученного из рисовой шелухи, синтезированного экологически безопасным методом, с традиционным кремнеземом (Zeosil 175) для усиления механических свойств силиконовых каучуков, показало, что силиконовый каучук демонстрирует сопоставимую прочность на разрыв с традиционным наполнителем при низком содержании кремнезема из рисовой шелухи. Однако при более высоких уровнях наполнения механические свойства ухудшаются.

**Основная часть.** Целью данного исследования является использование продукта карбонизации сельскохозяйственных отходов (рисовой шелухи и стеблей), содержащего как углеродную, так и кремнеземную фракции и не подвергавшегося дополнительной обработке, в качестве частичной замены высокоусиливающего кремнекислотного наполнителя в эластомерных композициях на основе бутадиен-стирольного каучука (БСК), а также оценка их технологических, физико-механических, упруго-гистерезисных и эксплуатационных характеристик с целью удешевления производства, уменьшения загрязнения окружающей среды при утилизации отходов сельского хозяйства, а также придания резинам особых качеств.

Для этого были использованы действующие промышленные рецептуры резиновых смесей, предназначенных для изготовления протекторной части легкой автомобильной летней шины, с использованием золы рисовой шелухи в качестве замены белой сажи марки Экстрасил 150ВД.

Принципиальная рецептура исследуемой резины представлена в табл. 1.

Таблица 1. Принципиальная рецептура резиновой смеси для протекторной части летней шины

Наименование ингредиентов	Содержание ингредиентов, мас. ч.
БСК	60,0
Сажевый мастербэтч	50,0
Пластификатор	9,0
Вулканизирующая система	7,3
Экстрасил 150ВД	64,0
Цинковая соль жирной кислоты	5,5
Технический углерод марки N339	50,0
Смола	0,2
Силан	10,4
Противостарители	6,0

Основными наполнителями в исследуемой резине являются технический углерод марки N339 и усиливающий кремнекислотный наполнитель (ККН), представляющий собой белый порошок с пористой структурой. Основные характеристики ККН приведены в табл. 2 (экспериментальные значения).

Таблица 2. Характеристики кремнекислотного наполнителя

Показатель	Значение показателя
Массовая доля диоксида кремния, %	97,0
Массовая доля влаги, %, не более	4,0–6,0
рН водной суспензии	5,4–7,5
Удельная поверхность по адсорбции азота, м <sup>2</sup> /г	150,0–175,0
Средний размер частиц, нм	5,0–15,0
Потери при прокаливании (950°С), %, не более	7,0

Известно, что введение в резиновые смеси кремнекислотных наполнителей дает ряд преимуществ, таких как улучшение сопротивления раздиру, снижение теплообразования и повышение адгезии, уменьшение сопротивления качению и улучшение гистерезисных потерь в многокомпонентных изделиях, таких как шины [29]. Механизм усиления полимера кремнекислотными наполнителями отличается от механизма усиления техническим углеродом. Это связано с химической природой и энергетикой поверхности кремнекислотных наполнителей, существенно отличной от свойств поверхности технического углерода [30, 31].

В качестве частичной замены промышленного усиливающего кремнекислотного наполнителя использовали углерод-кремнистый наполнитель (УКН), который получен в ТОО «NeoCarbon» (г. Алматы, Республика Казахстан) по технологии, разработанной авторами настоящей статьи [32]. Исходным сырьем являлась смесь рисовой шелухи (РШ) и рисового стебля (РС), измельченная на роторно-ножевой мельнице до фракции –5,0 мм. Затем указанные компоненты смешивали в пропорции: РС : РШ от 2,0 : 5,0 до 0,5 : 2,0. Полученную смесь подвергали карбонизации в пиролизной печи, без доступа кислорода, при температуре 550–600°С. В работе [33] представлены физико-химические и структурные характеристики УКН, а также его элементный состав.

Ввиду наличия силанольных групп на поверхности углерод-кремнистого наполнителя и высокого содержания аморфного кремнезема представляло интерес произвести частичную замену промышленного кремнекислотного наполнителя на УКН и оценить влияние данной замены на основные показатели протекторных резин. В промышленной рецептуре для протекторной части шины производилась частичная замена (10,0 и 20,0 мас. ч.) высокоактивного ККН на углерод-кремнистый наполнитель. Определение вязкости по Муни – один из основных способов оценки технологичности резиновых смесей [34]. Вязкость

характеризует сопротивление материала течению при заданной скорости деформации [35] и является важным параметром для оптимизации технологических процессов. Выход вязкости за определенные пределы делает переработку резиновой смеси технически невозможной или экономически нецелесообразной [36]. Определение вязкости по Муни резиновых смесей осуществлялось на ротационном вискозиметре дискового типа MV 2000 (Alpha Technologies, Хадсон, США) согласно стандартной методологии [37].

Установлено, что замена промышленного кремнекислотного наполнителя марки Экстрасил ВД150 на исследуемый углерод-кремнистый наполнитель на основе растительного сырья в дозировке 10,0 мас. ч. не оказывает влияния на показатель вязкости по Муни резиновых смесей для протекторной части шины, а увеличение содержания УКН до 20,0 мас. ч. приводит к незначительному снижению данного показателя на 4 усл. ед. Муни (5,3%) (рис. 1).

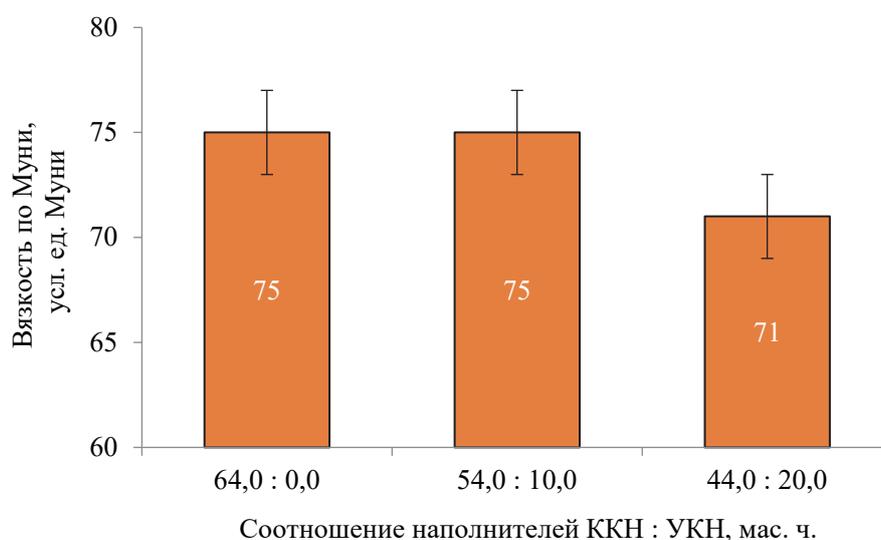


Рис. 1. Зависимость изменения вязкости по Муни резиновых смесей от соотношения наполнителей

Выявленный характер изменения вязкости резиновых смесей при увеличении содержания углерод-кремнистого наполнителя обусловлен различиями в размерах агломератов наполнителя (средний размер агломератов УКН составляет до 26 мкм, а кремнекислотного наполнителя марки Экстрасил ВД150 – до 15 нм). При разнице в размерах агрегатов существенно уменьшается способность к образованию цепочечных структур смесового наполнителя, а следовательно, физических взаимодействий «наполнитель – каучук». Подвижность сегментов макромолекул эластомерной матрицы увеличивается, сдвиговые деформации ее возрастают, облегчается перемещение макромолекул друг относительно друга – вязкость снижается [14, 18, 38]. Кроме того, разница в поверхностной энергии между двумя наполнителями не позволяет им образовывать совместную сеть наполнителей.

Аналогичные результаты были получены в работе [14], где было установлено снижение вязкости по Муни резиновых смесей при использовании в рецептурах шинных резин золы рисовой шелухи по сравнению с резинами, содержащими как технический углерод, так и кремнекислотный наполнитель марки Zeosil 1165MP. Уменьшение вязкости обуславливалось тем, что низкая удельная поверхность золы рисовой шелухи, коррелирующая с пониженным содержанием связанного каучука, является фактором, снижающим влияние структурных образований в полимерной матрице на модуль упругости композитной смеси.

В то время как вязкость определяется как сопротивление пластической деформации, термином «пластичность» ( $P$ ) называют «легкость деформации» образца резиновой смеси. В некотором отношении «пластичность» и «вязкость» означают одно и то же свойство, но

имеют противоположный смысл [39]. Однако вязкость характеризует сопротивление системы сдвиговым нагрузкам, в то время как показатели пластичности и жесткости – сжимающим. Эластическая восстанавливаемость ( $R'$ ) определяет усадку смесей и полуфабрикатов. Исследование пластичности и эластического восстановления резиновых смесей позволяет прогнозировать их перерабатываемость на технологическом оборудовании. В соответствии со стандартной методологией [40] пластичность и эластическое восстановление исследуемых резиновых смесей определялись при помощи пластометра по Уоллесу марки P.12E (Wallace, Англия). В табл. 3 приведены результаты испытаний по определению  $P$  и  $R'$  резиновых смесей для протекторной части шины.

Таблица 3. Пластичность и эластическое восстановление исследуемых резиновых смесей

Соотношение наполнителей ККН : УКН, мас. ч.	$P$	$R'$ , мм
64,0 : 0,0 (промышленная смесь)	$0,39 \pm 0,02$	$0,9 \pm 0,04$
54,0 : 10,0	$0,39 \pm 0,02$	$0,8 \pm 0,04$
44,0 : 20,0	$0,42 \pm 0,02$	$0,8 \pm 0,04$

Как видно из данных табл. 3, частичная замена ККН на УКН в дозировке до 20,0 мас. ч. в резиновых смесях на основе БСК приводит к увеличению пластичности на 7,7%. Полученные данные по определению пластичности коррелируют с данными по определению показателя вязкости по Муни, полученными на сдвиговом вискозиметре.

Установлено, что показатель эластического восстановления для исследуемых резин снижается на 11,1% по сравнению с образцом сравнения, т. е. уменьшается усадка.

Вулканизация – это комплекс физико-химических процессов, протекающих в резиновой смеси, основным из которых является сшивание макромолекул каучука химическими связями различной энергии и природы в пространственную вулканизационную сетку. Образование поперечных связей осуществляется через ряд химических взаимодействий с участием агента вулканизации и ускорителей [36]. На процесс вулканизации оказывают влияние все ингредиенты резиновой смеси. Кинетические параметры вулканизации резиновой смеси определялись путем измерения крутящего момента при сдвиговой деформации, вызванной колебаниями биконического ротора с определенной частотой и амплитудой при заданной температуре образца резиновой смеси [41]. Испытания проводились с использованием ODR 2000 (Alpha Technologies, Hudson, США).

Результаты исследования кинетических параметров переработки резиновых смесей, содержащих углерод-кремнистый наполнитель в качестве частичной замены высокоусиливающего ККН в рецептурах эластомерных композиций, предназначенных для изготовления протекторной части шины, представлены в табл. 4. Из полученных данных видно, что введение в состав исследуемой резиновой смеси УКН в качестве частичной замены высокоусиливающего кремнекислотного наполнителя в дозировках до 20,0 мас. ч. оказывает влияние на процесс образования поперечных связей.

Таблица 4. Кинетические параметры процесса вулканизации эластомерных композиций

Соотношение наполнителей ККН : УКН, мас. ч.	$M_L$ , дН · м	$t_{S2}$ , мин	$t_{90}$ , мин	$\Delta M$ , дН · м
64,0 : 0,0 (промышленная смесь)	2,0	7,2	20,7	14,5
54,0 : 10,0	1,9	6,8	20,3	13,5
44,0 : 20,0	1,6	6,5	18,8	13,2

*Примечание.*  $M_L$  – минимальный крутящий момент, дН · м;  $t_{S2}$  – время начала вулканизации, определяемое увеличением минимального крутящего момента на 2 дН · м, мин;  $t_{90}$  – оптимальное время вулканизации, мин;  $\Delta M$  – разность между максимальным и минимальным крутящими моментами, дН · м.

Показано, что частичная замена высокоусиливающего ККН на карбонизат рисовой шелухи приводит к снижению показателя минимального крутящего момента ( $M_L$ ) до 20,0% по сравнению с промышленной композицией. Минимальный крутящий момент указывает на вязкость соединения, которая обычно обусловлена молекулярными цепями полимера и характеристиками, связанными с наполнителем, такими как тип, количество взаимодействий «каучук – наполнитель» или «наполнитель – наполнитель» и сетка наполнителя. С увеличением содержания наполнителя усиливается образование сетки наполнителя и, следовательно, показатель  $M_L$  повышается [42]. В случае увеличения содержания углерод-кремнистого наполнителя в исследуемых резиновых смесях данный показатель постепенно уменьшается, что свидетельствует о нарушении взаимодействий в системе «наполнитель – наполнитель». Между тем полярные группы, которые присутствуют на поверхности УКН ( $\text{COO}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ), могут взаимодействовать со свободными силанольными группами на поверхности кремнекислотного наполнителя, оставшимися после реакции силанизации, обеспечивая экранирующий эффект [24].

Определено, что при замене ККН на исследуемый углерод-кремнистый наполнитель в дозировке до 20 мас. ч. наблюдается снижение показателя времени начала вулканизации ( $t_{S2}$ ) до 9,7% и оптимального времени вулканизации ( $t_{90}$ ) до 9,2% [43, 44]. Параметр  $\Delta M$  является косвенным показателем, характеризующим степень сшивания макромолекул, при этом выявлено, что при частичной замене ККН на углерод-кремнистый наполнитель данный параметр уменьшается до 9,0% за счет меньшей площади поверхности по сравнению с ККН, что в свою очередь может привести к снижению взаимодействий в системе «наполнитель – наполнитель». Различия в кинетических параметрах вулканизации резиновых смесей обусловлены тем, что поверхность углерод-кремнистого наполнителя характеризуется малым количеством активных функциональных групп, вследствие этого при введении каплинг-агента (силана) в исследуемые композиции часть силана не вступает в химическую реакцию с УКН и может выступать в роли дополнительного вулканизирующего агента. Стоит отметить, что применение углерод-кремнистого наполнителя в дозировке 10,0 мас. ч. способствует получению значений кинетических параметров процесса вулканизации резиновых смесей для протекторной части шины на уровне с промышленной смесью.

Клейкостью называют способность невулканизированной резиновой смеси прилипать к той же смеси или другой смеси за короткое время контакта и при умеренной величине приложенного давления. Это свойство является очень важным для таких резиновых изделий, как шины и конвейерные ленты, которые собираются наложением одного каландрованного или экструдированного слоя на другой. Невулканизированное резиновое изделие не должно распадаться до того, как будет помещено в форму или пресс для вулканизации. Клейкость исследуемых резиновых смесей оценивали путем измерения условного напряжения, необходимого для разделения двух идентичных образцов, изготовленных из резиновой смеси, после предварительного контакта в течение 30 с при контактной нагрузке 16 унций и скорости деформирования 25,44 мм/мин. Испытание проводилось с помощью прибора Tel-Tak (Monsanto, США).

Проведенные исследования показали, что исследуемый углерод-кремнистый наполнитель оказывает существенное влияние на показатель клейкости эластомерных композиций. Установлено, что введение 10,0 и 20,0 мас. ч. УКН в рецептуры для протекторной части шины приводит к увеличению прочности сцепления дублируемых образцов на 31,3 и 34,4% соответственно по сравнению с промышленной смесью (рис. 2).

Выявленный характер изменения клейкости резиновых смесей, вероятно, обусловлен тем, что при использовании углерод-кремнистого наполнителя наблюдается снижение сетчатой структуры наполнителя, что в свою очередь облегчает диффузию макромолекул каучука и ингредиентов с одного слоя в другой. При этом образуется межфазный слой, что приводит к исчезновению границы раздела фаз и увеличивает клейкость.

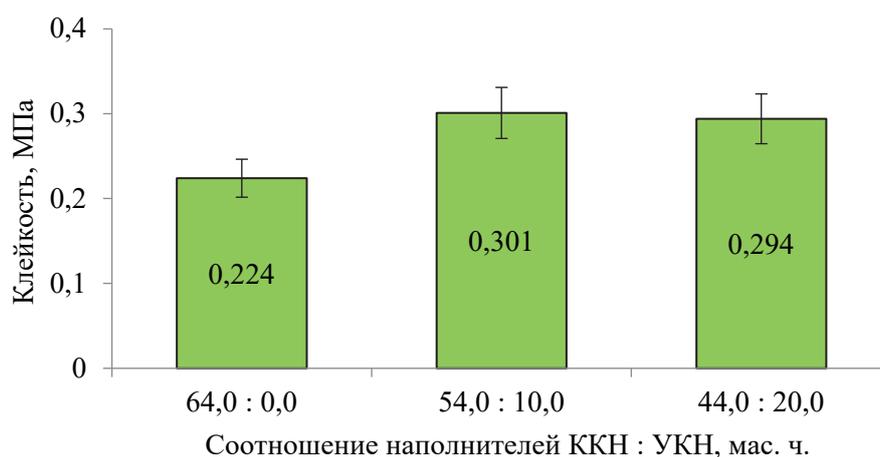


Рис. 2. Зависимость изменения показателя клейкости резиновых смесей от соотношения наполнителей

На прочность резины большое влияние оказывают химический состав и конфигурация макромолекул каучука, тип вулканизирующей системы и характер образующихся при вулканизации структур, концентрация и морфологические характеристики наполнителей и других ингредиентов [38]. Физико-механические показатели эластомерных композиций оценивались по параметрам условной прочности при растяжении ( $f_p$ ), относительному удлинению при разрыве ( $\epsilon_p$ ), а также твердости по Шору А. Испытания по определению упруго-прочностных свойств резин проводились согласно ГОСТ 270–75 [45] на тензомере T2020 DC10 SH (Alpha Technologies, Hudson, США) и твердости по Шору А – в соответствии с ГОСТ 263–75 [46] с помощью твердомера марки DIGI-TEST (Bareiss, Oberdischingen, Германия). Стойкость образцов к ускоренному старению оценивали по изменению упруго-прочностных показателей после выдержки их в термостате при температуре  $(120 \pm 2)^\circ\text{C}$  в течение  $(12 \pm 0,25)$  ч. Испытание проводили по стандартной методике [47].

Результаты определения упруго-прочностных характеристик резин на основе БСК до и после теплового старения, содержащих УКН в различных дозировках, приведены в табл. 5.

Таблица 5. Упруго-прочностные свойства исследуемых резин до и после теплового старения

Соотношение наполнителей ККН : УКН, мас. ч.	$f_p$ , МПа		$\epsilon_p$ , %	
	до старения	12 ч старения	до старения	12 ч старения
64,0 : 0,0 (промышленная смесь)	16,4	15,9	430	390
54,0 : 10,0	14,3	14,2	420	370
44,0 : 20,0	12,7	11,6	420	370

Примечание.  $f_p$  – условная прочность при растяжении, МПа;  $\epsilon_p$  – относительное удлинение при разрыве, %.

Определено, что резины, содержащие в своем составе углерод-кремнистый наполнитель в качестве частичной замены высокоусиливающего кремнекислотного наполнителя, характеризуются меньшими прочностными показателями резин как до (до 22,6%), так и после (до 31,3%) воздействия высоких температур и кислорода воздуха. Значения показателя условной прочности при растяжении резин с ККН до теплового старения составляют 16,4 МПа, а для композиций с УКН находятся в интервале 12,7–14,3 МПа. Стоит отметить, что наименьшим изменением прочностных показателей характеризуются резины, содержащие 10,0 мас. ч. углерод-кремнистого наполнителя. В то же время введение исследуемого наполнителя в резиновые смеси для протекторной части шины фактически не оказывает влияния на показатель относительного удлинения при разрыве резин.

Некоторое снижение прочностных показателей резин, содержащих углерод-кремнистый наполнитель взамен ККН, видимо, происходит не только в результате пластифицирующего эффекта, но и вследствие более низкой дисперсности и поверхностной активности УКН по сравнению с ККН. Кроме того, такое уменьшение прочностных показателей при увеличении загрузки углерод-кремнистого наполнителя может быть обусловлено неспособностью наполнителя формировать прочную связь с полимерной матрицей и создавать пространственную сетку, которая перераспределяет механические напряжения [18].

Установлено, что применение углерод-кремнистого наполнителя в составе эластомерных композиций, предназначенных для изготовления протекторной части летней шины, в качестве частичной замены высокоусиливающего кремнекислотного наполнителя фактически не оказывает влияния на показатель твердости по Шору А (рис. 3), так как изменение данного показателя составляет не более 2 усл. ед. Шор как до, так и после теплового старения при 100°C.

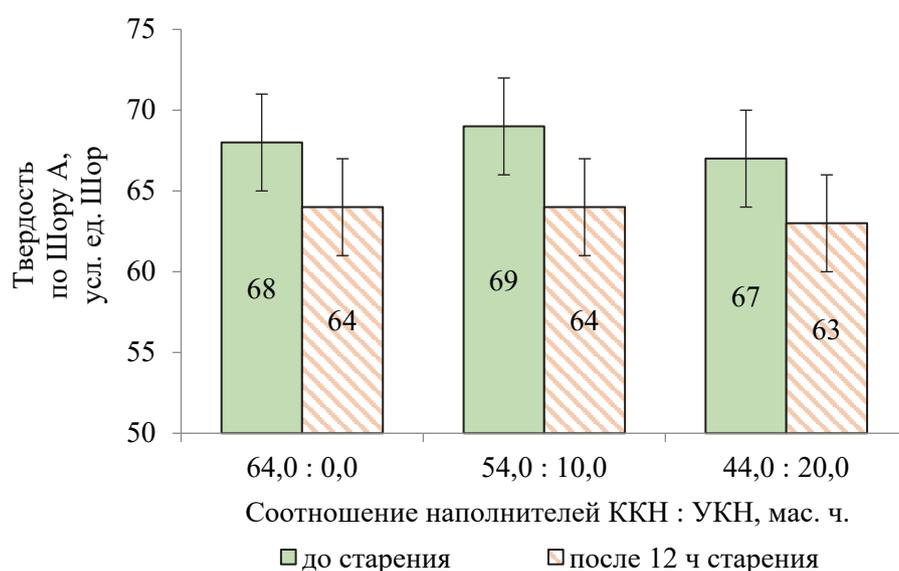


Рис. 3. Зависимость изменения показателя твердости по Шору А вулканизатов от соотношения наполнителей

Выбор резин с оптимальными свойствами применительно к конкретным особенностям динамического режима, реализуемого при эксплуатации того или иного изделия, должен базироваться на знании комплекса показателей, характеризующих: взаимосвязь между напряжением и деформацией при циклическом нагружении (упруго-гистерезисные свойства); взаимосвязь между динамическими напряжениями и выносливостью резин, т. е. число циклов нагружения, которые может выдержать образец данного материала, не разрушаясь [48]. К сравнительно кратковременным испытаниям по нахождению упруго-гистерезисных свойств можно отнести: определение эластичности по отскоку, измерение теплообразования и усталостной выносливости, определение гистерезисных потерь [34]. Определение эластичности по отскоку эластомерных композиций проводили согласно ГОСТ 27110–86 [49] на упругометре типа Шоба; измерение теплообразования исследуемых резин выполняли по ГОСТ 20418–75 [50] на флексометре модели RHU-3000N. Для количественной оценки упруго-гистерезисных свойств резины в условиях гармонического динамического нагружения широко используются модуль упругости ( $E'$ ) и модуль потерь ( $E''$ ), определение которых осуществляли на динамическом механическом анализаторе DMA GABO Eplexor 500N (Netzsch, Германия) согласно ISO 6721 [51].

Зависимость модуля упругости  $E'$  при 60°C исследуемых резин от соотношения наполнителей представлена на рис. 4.

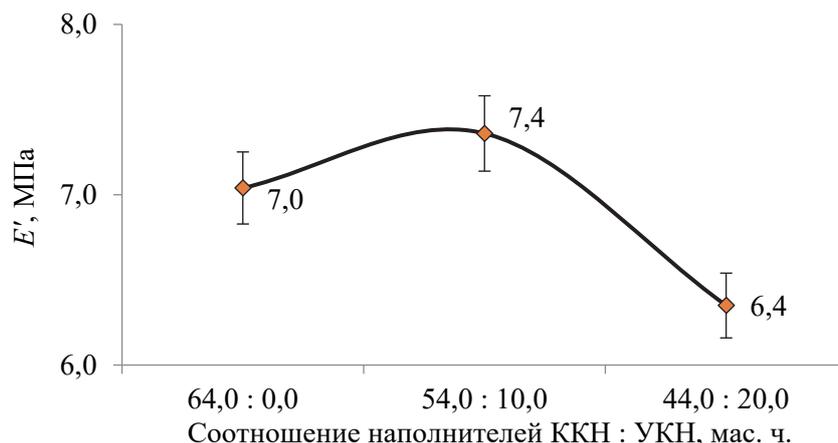


Рис. 4. Зависимость модуля упругости от соотношения наполнителей

Из полученных данных видно, что при замене 10 мас. ч. ККН на углерод-кремнистый наполнитель увеличивается модуль упругости резин на 4,5%, что может привести к некоторому улучшению сопротивления протектора механическим повреждениям. В случае увеличения дозировки УКН до 20 мас. ч. данный показатель снижается на 9,8%, а следовательно, повышается эластичность материала, что может оказывать влияние на сцепление шины с дорогой.

Результаты исследования модуля потерь  $E''$  исследуемых вулканизатов приведены на рис. 5.

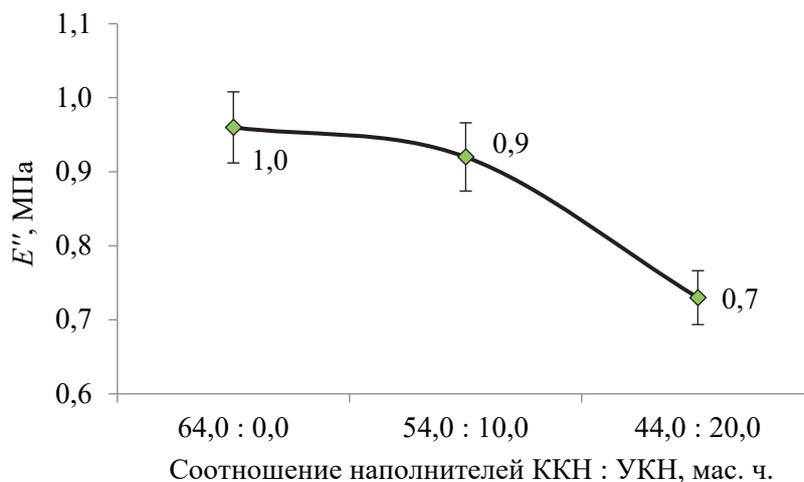


Рис. 5. Зависимость модуля потерь от соотношения наполнителей

Установлено, что применение углерод-кремнистого наполнителя в композициях для протекторной части шины в качестве частичной замены высокоусиливающего ККН в дозировке 20,0 мас. ч. приводит к уменьшению показателя модуля потерь на 24,0%. В случае замены 10,0 мас. ч. данный показатель изменяется незначительно (изменение составляет 4,2%). Следовательно, применение в исследуемой эластомерной композиции УКН позволяет снизить потери тепла в окружающую среду.

Для лабораторной проверки характеристик протекторной резины используются значения тангенса угла механических потерь  $\text{tg}\delta$  при 60°C, полученные из динамического механического анализа, который указывает на потерю энергии, связанной с сопротивлением качению шин, из-за гистерезиса при динамических деформациях [52, 53]. На рис. 6 представлены зависимости изменения  $\text{tg}\delta$  от соотношения наполнителей в исследуемых эластомерных композициях.

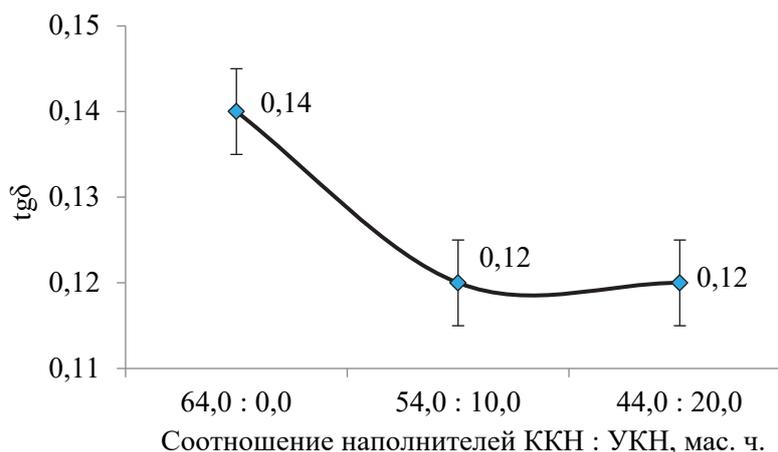


Рис. 6. Зависимость тангенса угла механических потерь от соотношения наполнителей

Из полученных данных видно, что с увеличением дозировки УКН снижается тангенс угла механических потерь на 7,1–14,3% по сравнению с композицией, наполненной только ККН. Из этого следует, что эластомерные композиции, содержащие в своем составе углерод-кремнистый наполнитель, обладают более низкими гистерезисными потерями. Снижение модуля эластичности, модуля потерь и тангенса угла механических потерь резин, содержащих УКН, обусловлено меньшей удельной поверхностью и низкой концентрацией активных функциональных групп на поверхности натурального наполнителя по сравнению с высокоусиливающим кремнекислотным наполнителем, что приводит к слабому взаимодействию УКН с полимерной матрицей [54–56].

Результаты исследования влияния дозировки УКН на упруго-гистерезисные свойства протекторных резин эластомерных композиций приведены в табл. 6.

Выявлено, что введение в протекторные резиновые смеси УКН во всех исследуемых дозировках способствует незначительному увеличению эластичности по отскоку резин как при нормальных условиях ( $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ ), так и при высоких температурах ( $(100 \pm 1)^\circ\text{C}$ ) до 6,3 и до 3,5% соответственно. При меньшей удельной площади поверхности можно ожидать уменьшение взаимодействий «наполнитель – наполнитель» с уменьшением потери энергии и меньшим гистерезисом, связанным с более эластичным материалом.

Таблица 6. Упруго-гистерезисные свойства эластомерных композиций для протекторной части шины

Показатель	Соотношение наполнителей ККН : УКН, мас. ч.		
	64,0 : 0,0	54,0 : 10,0	44,0 : 20,0
Эластичность по отскоку при $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ , %	32	33	34
Эластичность по отскоку при $(100 \pm 1)^\circ\text{C}$ , %	57	57	59
Теплообразование по Гудричу:			
– температура внутри образца, $^\circ\text{C}$	148	146	141
– теплообразование, $^\circ\text{C}$	100	94	92
– усталостная выносливость, количество циклов до разрушения, тыс. циклов	21,6	22,5	24,3

Результаты определения теплообразования по Гудричу показали, что введение УКН в протекторные резины в качестве частичной замены кремнекислотного наполнителя в дозировках 10,0 и 20,0 мас. ч. способствует снижению температуры внутри образца. Так, температура внутри образца промышленной смеси составляет  $148^\circ\text{C}$ , а для композиций, содержащих углерод-кремнистый наполнитель, находится в диапазоне  $141$ – $146^\circ\text{C}$ . Также при

замене промышленного наполнителя на УКН уменьшается теплообразование до 8%. Стоит отметить, что протекторные резины, содержащие в своем составе УКН, обладают лучшей усталостной выносливостью (22,5 и 24,3 тыс. циклов) по сравнению с промышленной смесью (21,6 тыс. циклов). Выявленный характер изменения свойств обусловлен тем, что при уменьшении концентрации поперечных связей снижается жесткость резины, что приводит к повышению динамической выносливости в режиме постоянных нагрузений [38].

**Заключение.** Применение золы рисовой шелухи в резиновых смесях на основе бутадиен-стирольного каучука в случае частичной замены коммерческого высокоусиливающего кремнекислотного наполнителя (ККН) Экстрасил 150ВД приводит к снижению вязкости по Муни резиновых смесей до 5,3% и времени достижения оптимумов вулканизации до 9,2%, что, в свою очередь, сократит энергоемкость процесса переработки данных изделий. Выявлено, что введение золы рисовой шелухи во всех исследуемых дозировках способствует повышению пластической деформации до 7,7% и клейкости резиновых смесей на 31,3–34,4%, что будет приводить к увеличению прочности сцепления дублируемых слоев шины при ее сборке. Показано, что частичная замена ККН на золу рисовой шелухи вызовет снижение модуля потерь до 24,0% и тангенса механических потерь до 14,3%, что позволит уменьшить теплообразование в шине.

Исследования эксплуатационных характеристик резин для протекторной части шины показали повышение усталостной выносливости до 2,7 тыс. циклов и снижение температуры внутри образца при использовании в их составе углерод-кремнистого наполнителя, что связано с уменьшением взаимодействий «наполнитель – наполнитель», сокращением потерь энергии на внутреннее трение и меньшим гистерезисом. В то же время определено некоторое снижение прочностных показателей резин, а именно условная прочность при растяжении как до, так и после теплового старения снижается на 10,7–27,0%.

Результаты, полученные в данном исследовании, показали, что практическое применение золы рисовой шелухи в качестве частичной замены кремнекислотного наполнителя в протекторных резинах возможно только в низких дозировках (не более 10,0 мас. ч.), где негативное влияние на прочностные показатели будет компенсировано корректировкой состава вулканизирующей группы.

### Список литературы

1. Singh M., Zulkifli M. Special issue on current progresses in rubber technology // *Journal of Rubber Research*. 2022. Vol. 24, no. 4. P. 1–2. DOI: 10.1007/s42464-021-00144-1.
2. Rodgers B., D’Cruz B. Tire technology // *Rubber compounding: Chemistry and applications*. CRC Press, Boca Raton, 2016. P. 579–598. DOI: 10.1201/b18931.
3. Rubber compound and tires based on such a compound: Patent EP 0501227A1 / R. Rauline. Publ. 02.09.1992.
4. Luginland H. D., Niedermeier W. New reinforcing materials for rising tire performance demands // *Rubber World*. 2003. Vol. 22. P. 34–45.
5. Khasraghi S. S., Shojaei A., Momenilandi M. Enhancing tire tread performance with combined nano- and micro-silica particles in styrene butadiene rubber/butadiene rubber compound // *Journal of Elastomers & Plastics*. 2023. Vol. 55, no. 7. P. 1–23.
6. Improved Silica Dispersibility in Silica-rubber Compounds for a Tire Tread by Using an Itaconic Acid-based Polymeric Dispersant / W. S. Shin [et al.] // *Fibers and Polymers*. 2021. Vol. 22, no. 1. P. 196–204.
7. Chen Z., Xu Y., Shivkumar S. Microstructure and tensile properties of various varieties of rice husk // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2017. Vol. 98, no. 3. P. 1061–1070. DOI: 10.1002/jsfa.8556.
8. Singh J. K., Rout A. K. Study on the physical, mechanical, and thermal behaviour of RHN blend epoxy hybrid composites reinforced by *Borassus flabellifer* L. fibers // *Cellulose*. 2023. Vol. 30. P. 5033–5049. DOI: 10.1007/s10570-023-05191-y.

9. Recent Advancements of Plant-Based Natural Fiber – Reinforced Composites and Their Applications / M. Li [et al.] // *Composites. Part B: Engineering*. 2020. Vol. 200, no. 2. Article 108254. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.10.
10. The Effect of Rice Husk Powder on Standard Malaysian Natural Rubber Grade L (SMR L) and Epoxidized Natural Rubber (ENR 50) Composites / S. Attharangsana [et al.] // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2012. Vol. 51, no. 3. P. 231–237.
11. Arayaprane W., Rempel G. L. A comparative study of the cure characteristics, processability, mechanical properties, ageing, and morphology of rice husk ash, silica and carbon black filled 75 : 25 NR/EPDM blends // *Journal of Applied Polymer Science*. 2008. Vol. 109, no. 2. P. 932–941.
12. Iluppalla D., Ranatunga S., Siriwardena S. Silica/white rice husk ash hybrid filler for rubber composites for the manufacture of low speed castor wheel rubber treads // *Journal of the Rubber Research Institute of Sri Lanka*. 2020. Vol. 100. P. 38–54. DOI: 10.4038/jrrisl.v100i0.1898.
13. Rice husk ash filled natural rubber compounds – the use of rheometric data to qualitatively estimate optimum filler loading / H. M. Costa [et al.] // *International Journal of Polymeric Materials*. 2004. Vol. 53, no. 6. P. 475–497. DOI: 10.1080/00914030490450100.
14. Fernandes M. R. S., Sousa A. M. F. de, Furtado C. R. G. Rice husk ash as filler in tread compounds to improve rolling resistance // *Polímeros*. 2017. Vol. 27, no. 1. P. 55–61. DOI: 10.1590/0104-1428.2385.
15. Chen Z., Xu Y., Shivkumar S. Microstructure and tensile properties of various varieties of rice husk // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2017. Vol. 98, no. 3. P. 1061–1070. DOI: 10.1002/jsfa.8556.
16. Fabrication of Rice Husk Ash/Natural Rubber Composite / Z. Q. Zeng [et al.] // *Advanced Materials Research*. 2011. Vol. 393. P. 92–96. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.393-395.92.
17. Role of SiO<sub>x</sub> in rice-husk-derived anodes for Li-ion batteries / Y. Abe [et al.] // *Scientific Reports*. 2022. Vol. 12, no. 1. P. 1–11. DOI: 10.1038/s41598-022-04979-5.
18. Kaewsakul W. Silica – reinforced natural rubber for low rolling resistance energy-saving tires: Diss. of doctor at the University of Twente. Netherlands, 2013. 199 p.
19. Li M. C., Zhang Y., Cho U. R. Mechanical, thermal and friction properties of rice bran carbon/nitrile rubber composites: Influence of particle size and loading // *Materials & Design*. 2014. Vol. 63. P. 565–574. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.06.032.
20. Sae-Oui P., Rakdee C., Thanmathorn P. Use of rice husk ash as filler in natural rubber vulcanizates: In comparison with other commercial fillers // *Journal of Applied Polymer Science*. 2002. Vol. 83, no. 11. P. 2485–2493. DOI: 10.1002/app.10249.
21. Jembere A. L., Fanta S. F. Studies on the Synthesis of Silica Powder from Rice Husk Ash as Reinforcement Filler in Rubber Tire Tread Part: Replacement of Commercial Precipitated Silica // *International Journal of Materials Science and Applications*. 2017. Vol. 6, no. 1. P. 37–44.
22. Comparative Study of Different Pretreatment and Combustion Methods on the Grindability of Rice-Husk-Based SiO<sub>2</sub> / M. Yunhai [et al.] // *Nanomaterials*. 2023. Vol. 13. Article 2951.
23. Bakar R. A., Yahya R., Gan S. N. Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk // *Procedia Chemistry*. 2016. Vol. 19. P. 189–195. DOI: 10.1016/j.proche.2016.03.092.
24. Green Tire Technology: Effect of Rice Husk Derived Nanocellulose (RHNC) in Replacing Carbon Black (CB) in Natural Rubber (NR) Compounding / M. Dominic [et al.] // *Carbohydrate Polymers*. 2019. Vol. 230, no. 41. Article 115620. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115620.
25. Preparation and properties of rice husk ash silica filled natural rubber / Z. Guojie [et al.] // *Polymer Composites*. 2024. Vol. 45. P. 438–447.
26. Characterization of silica produced from rice husk ash: comparison of purification and processing methods / I. J. Fernandes [et al.] // *Journal of Materials Research*. 2017. Vol. 20. P. 512–518.

27. Natural Rubber Composites Reinforced with Green Silica from Rice Husk: Effect of Filler Loading on Mechanical Properties / N. Choophun [et al.] // *Journal of Composites Science*. 2022. Vol. 6, no. 12. P. 369–377.
28. Sustainable Reinforcement of Silicone Rubber: Comparative Analysis of Biosilica from Rice Husk and Conventional Silica / H. W. Jeong [et al.] // *Polymers*. 2025. Vol. 17, no. 3. P. 406–418.
29. Silica-derived materials from agro-industrial wastebiomass: characterization and comparative studies / C. A. Morales-Paredesa [et al.] // *Environmental Research*. 2023. Vol. 231, no. 2. Article 116002.
30. Mark J. *Science and Technology of Rubber*. New York: Academic Press, 2005. 768 p.
31. Пичугин А. М. *Материаловедческие аспекты создания шинных резин*. М.: Научное издание, 2008. 383 с.
32. Применение углерод-кремнистого композита в качестве наполнителя: пат. KZ 045499 / А. Ф. Антипов, С. А. Ефремов, С. В. Нечипуренко, Б. Н. Бектемисов, А. В. Касперович. Оpubл. 29.11.23.
33. Углерод-кремнистый наполнитель для эластомерных композиций / В. В. Боброва [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2022. № 1 (253). С. 89–95.
34. Овчаров В. И., Бурмистр М. В., Тютин В. А. *Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация*. М.: САНТ-ТМ, 2001. 400 с.
35. Шутилин Ю. Ф. *Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров*. Воронеж: ВГТА, 2003. 871 с.
36. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. *Технология эластомерных материалов*. М.: Истек, 2009. 502 с.
37. *Каучуки и резиновые смеси. Определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни: ГОСТ Р 54552–2011*. М.: Стандартинформ, 2013. 9 с.
38. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. *Структура и свойства материалов на основе эластомеров*. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.
39. Дик Дж. *Технология резины: рецептуростроение и испытания*. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.
40. *Каучуки и резиновые смеси. Метод определения пластоэластических свойств на пластометре: ГОСТ 415–75*. М.: Изд-во стандартов, 2002. 5 с.
41. *Смеси резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканетре: ГОСТ 12535–84*. М.: Изд-во стандартов, 1985. 33 с.
42. Elucidating the role of clay-modifier on the properties of silica- and silica/nanoclay-reinforced natural rubber tire compounds / S. Sattayanurak [et al.] // *EXPRESS Polymer Letters*. 2021. Vol. 15, no. 7. P. 666–684.
43. Fernandes M. R. S., Furtado C. R. G., de Sousa A. M. F. Evaluation of rice husk ash as filler in tread compounds // *AIP Conference Proceedings*. 2014. Vol. 1593. P. 512–515.
44. Гришин Б. С. *Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития: монография*. Казань: КНИТУ, 2016. 420 с.
45. *Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении: ГОСТ 270–75*. М.: Изд-во стандартов, 1975. 29 с.
46. *Метод определения твердости по Шору А: ГОСТ 263–75*. М.: Изд-во стандартов, 1989. 7 с.
47. *Резина и термоэластопласты. Испытания на ускоренное старение и теплостойкость: ГОСТ ISO 188-2013*. М.: Изд-во стандартов, 2014. 37 с.
48. Исследование упруго-гистерезисных свойств протекторных шинных резин с кремнекислотными наполнителями / О. А. Кротова [и др.] // *Вестник ВГУИТ*. 2021. Т. 83, № 1. С. 330–335. DOI: 10.20914/2310-1202-2021-1-330-335.

49. Метод определения эластичности по отскоку на приборе типа Шоба: ГОСТ 27110–86. М.: Изд-во стандартов, 1987. 6 с.
50. Резина. Методы определения теплообразования, остаточной деформации и усталостной выносливости при многократном сжатии: ГОСТ 20418–75. М.: Изд-во стандартов, 1981. 12 с.
51. Пластмассы. Определение механических свойств при динамическом нагружении: ГОСТ Р 56801–2015. М.: Стандартинформ, 2016. 18 с.
52. Correlations between the hysteresis parameters determining the rolling resistance in rubber composites / T.-W. Xu [et al.] // *International Polymer Processing*. 2020. Vol. 35. P. 16–25.
53. Silica-Reinforced Natural Rubber: Synergistic Effects by Addition of Small Amounts of Secondary Fillers to Silica-Reinforced Natural Rubber Tire Tread Compounds / S. Sattayanurak [et al.] // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 2019. P. 1–8.
54. Gerges N., Issa C., Fawaz S. Rubbers: Mechanical and dynamical properties // *Case Studies in Construction Materials*. 2018. Vol. 9. P. 128–129.
55. Study on the mechanical properties of rubber asphalt by molecular dynamics simulation / F. Guo [et al.] // *Journal of molecular modeling*. 2019. Vol. 25, no. 12. P. 1–8. DOI: 10.1007/s00894-019-4250-x.
56. Mousavi H., Sandu C. Sensitivity analysis of tire-ice friction coefficient as affected by tire rubber compound properties // *Journal of Terramechanics*. 2020. Vol. 91. P. 319–328. DOI: 10.1016/j.jterra.2020.08.004.

## References

1. Singh M., Zulkifli M. Special issue on current progresses in rubber technology. *Journal of Rubber Research*, 2022, vol. 24, no. 4, pp. 1–2. DOI: 10.1007/s42464-021-00144-1.
2. Rodgers B., D’Cruz B. Tire technology. *Rubber compounding: Chemistry and applications*. CRC Press, Boca Raton, 2016, pp. 579–598. DOI: 10.1201/b18931.
3. Rauline R. Rubber compound and tires based on sucha compound. Patent EP 0501227A1, 1992.
4. Luginsland H. D., Niedermeier W. New reinforcing materials for rising tire performance demands. *Rubber World*, 2003, vol. 22, pp. 34–45.
5. Khasraghi S. S., Shojaei A., Momenilandi M. Enhancing tire tread performance with combined nano- and micro-silica particles in styrene butadiene rubber/butadiene rubber compound. *Journal of Elastomers & Plastics*, 2023, vol. 55, no. 7, pp. 1–23.
6. Shin W. S., Kwon Y. R., Kim J. S., Hong S. J., Kim Y. J., Lim S. H., Kim D. H. Improved Silica Dispersibility in Silica-rubber Compounds for a Tire Tread by Using an Itaconic Acid-based Polymeric Dispersant. *Fibers and Polymers*, 2021, vol. 22, no. 1, pp. 196–204.
7. Chen Z., Xu Y., Shivkumar S. Microstructure and tensile properties of various varieties of rice husk. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2017, vol. 98, no. 3, pp. 1061–1070. DOI: 10.1002/jsfa.8556.
8. Singh J. K., Rout A. K. Study on the physical, mechanical, and thermal behaviour of RHN blend epoxy hybrid composites reinforced by *Borassus flabellifer* L. fibers. *Cellulose*, 2023, vol. 30, pp. 5033–5049. DOI: 10.1007/s10570-023-05191-y.
9. Li M., Pu Y., Thomas V. M., Yoo C. G., Ozcan S., Deng Y., Ragauskas A. J. Recent Advancements of Plant-Based Natural Fiber – Reinforced Composites and Their Applications. *Composites. Part B: Engineering*, 2020, vol. 200, no. 2, article 108254. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.10.
10. Attharangsana S., Ismail H., Bakar M. A., Ismail J. The Effect of Rice Husk Powder on Standard Malaysian Natural Rubber Grade L (SMR L) and Epoxidized Natural Rubber (ENR 50) Composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2012, vol. 51, no. 3, pp. 231–237.

11. Arayapraneer W., Rempel G. L. A comparative study of the cure characteristics, processability, mechanical properties, ageing, and morphology of rice husk ash, silica and carbon black filled 75 : 25 NR/EPDM blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, vol. 109, no. 2, pp. 932–941.
12. Iluppalla D., Ranatunga S., Siriwardena S. Silica/white rice husk ash hybrid filler for rubber composites for the manufacture of low speed castor wheel rubber treads. *Journal of the Rubber Research Institute of Sri Lanka*, 2020, vol. 100, pp. 38–54. DOI: 10.4038/jrrisl.v100i0.1898.
13. Costa H. M., Visconte L. L. Y., Nunes R. C. R., Furtado C. R. G. Rice husk ash filled natural rubber compounds – the use of rheometric data to qualitatively estimate optimum filler loading. *International Journal of Polymeric Materials*, 2004, vol. 53, no. 6, pp. 475–497. DOI: 10.1080/00914030490450100.
14. Fernandes M. R. S., Sousa A. M. F. de, Furtado C. R. G. Rice husk ash as filler in tread compounds to improve rolling resistance. *Polímeros*, 2017, vol. 27, no. 1, pp. 55–61. DOI: 10.1590/0104-1428.2385.
15. Chen Z., Xu Y., Shivkumar S. Microstructure and tensile properties of various varieties of rice husk. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2017, vol. 98, no. 3, pp. 1061–1070. DOI: 10.1002/jsfa.8556.
16. Zeng Z. Q., Yu H. P., Liu H. C., Liao S. Q., Peng Z. Fabrication of Rice Husk Ash/Natural Rubber Composite. *Advanced Materials Research*, 2011, vol. 393, pp. 92–96. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.393-395.92.
17. Abe Y., Tomioka M., Kabir M., Kumagai S. Role of SiO<sub>x</sub> in rice-husk-derived anodes for Li-ion batteries. *Scientific Reports*, 2022, vol. 12, no. 1, pp. 1–11. DOI: 10.1038/s41598-022-04979-5.
18. Kaewsakul W. Silica – reinforced natural rubber for low rolling resistance energy-saving tires: Dissertation DSc. Netherlands, 2013. 199 p.
19. Li M. C., Zhang Y., Cho U. R. Mechanical, thermal and friction properties of rice bran carbon/nitrile rubber composites: Influence of particle size and loading. *Materials & Design*, 2014, vol. 63, pp. 565–574. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.06.032.
20. Sae-Oui P., Rakdee C., Thanmathorn P. Use of rice husk ash as filler in natural rubber vulcanizates: In comparison with other commercial fillers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, vol. 83, no. 11, pp. 2485–2493. DOI: 10.1002/app.10249.
21. Jembere A. L., Fanta S. F. Studies on the Synthesis of Silica Powder from Rice Husk Ash as Reinforcement Filler in Rubber Tire Tread Part: Replacement of Commercial Precipitated Silica. *International Journal of Materials Science and Applications*, 2017, vol. 6, no. 1, pp. 37–44.
22. Yunhai M., Shengwang Y., Zichao M., Yihao H., Shichao N., Li L., Guoqin L., Feipeng C. Comparative Study of Different Pretreatment and Combustion Methods on the Grindability of Rice-Husk-Based SiO<sub>2</sub>. *Nanomaterials*, 2023, vol. 13, article 2951.
23. Bakar R. A., Yahya R., Gan S. N. Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk. *Procedia Chemistry*, 2016, vol. 19, pp. 189–195. DOI: 10.1016/j.proche.2016.03.092.
24. Dominic M., Joseph R., Sabura Begum P., Kanoth B. P., Chandra J., Thomas S. Green Tire Technology: Effect of Rice Husk Derived Nanocellulose (RHNC) in Replacing Carbon Black (CB) in Natural Rubber (NR) Compounding. *Carbohydrate Polymers*, 2019, vol. 230, no. 41, article 115620. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115620.
25. Guojie Z., Ge W., Yang J., Shifeng W., Yong Z. Preparation and properties of rice husk ash silica filled natural rubber. *Polymer Composites*, 2024, vol. 45, pp. 438–447.
26. Fernandes I. J., Calheiro D., Sánchez F. A. L., Camacho A. L. D., Rocha T. L. A. de C., Moraes C. A. M., Sousa V. C. de. Characterization of silica produced from rice husk ash: comparison of purification and processing methods. *Journal of Materials Research*, 2017, vol. 20, pp. 512–518.
27. Choophun N., Chaiammart N., Sukthavon K., Veranitisagul C., Laobuthee A., Wattanaphanit A., Panomsuwan G. Natural Rubber Composites Reinforced with Green Silica from Rice

Husk: Effect of Filler Loading on Mechanical Properties. *Journal of Composites Science*, 2022, vol. 6, no. 12, pp. 369–377.

28. Jeong H. W., Park K. T., Oh S. M., Shim S. E., Qian Y. Sustainable Reinforcement of Silicone Rubber: Comparative Analysis of Biosilica from Rice Husk and Conventional Silica. *Polymers*, 2025, vol. 17, no. 3, pp. 406–418.

29. Morales-Paredesa C. A., Rodríguez-Linzán I., Saquetea M. D., Luquee R., Osmang S. M., Boluda-Botellaa N., Rodríguez-Díaz J. M. Silica-derived materials from agro-industrial waste-biomass: characterization and comparative studies. *Environmental Research*, 2023, vol. 231, no. 2, article 116002.

30. Mark J. *Science and Technology of Rubber*. New York, Academic Press, 2005. 768 p.

31. Pichugin A. M. *Materialovedcheskiye aspekty sozdaniya shinnykh rezin* [Materials science aspects of tire rubber creation]. Moscow, Nauchnoye izdaniye Publ., 2008. 383 p. (In Russian).

32. Antipov A. F., Efremov S. A., Nechipurenko S. V., Bektemisov B. N., Kasperovich A. V. Application of carbon-silica composite as a filler. Patent KZ 045499, 2023 (In Russian).

33. Bobrova V. V., Prokopchuk N. R., Efremov S. A., Nechipurenko S. V. Carbon-silica filler for elastomer compounds. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical technologies, biotechnology, geocology, 2022, no. 2, pp. 89–95 (In Russian).

34. Ovcharov V. I., Burmistr M. V., Tyutin V. A. *Svoystva rezinovykh smesey i rezin: otsenka, regulirovaniye, stabilizatsiya* [Properties of rubber compounds and rubbers: assessment, regulation, stabilization]. Moscow, SANT-TM Publ., 2001. 400 p. (In Russian).

35. Shutilin Yu. F. *Spravochnoye posobiye po svoystvam i primeneniyu elastomerov* [Handbook of the properties and application of elastomers]. Voronezh, VGTA Publ., 2003. 871 p. (In Russian).

36. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Technology of elastomeric materials]. Moscow, Istek Publ., 2009. 502 p. (In Russian).

37. GOST R 54552–2011. Rubbers and Rubber Compounds. Determination of Viscosity, Stress Relaxation, and Scorch Characteristics Using a Mooney Viscometer. Moscow, Standartinform Publ., 2013. 9 p. (In Russian).

38. Zhovner N. A., Chirkova N. V., Khlebov G. A. *Struktura i svoystva materialov na osnove elastomerov* [Structure and properties of elastomer-based materials]. Omsk, Filial RosZITLP Publ., 2003. 276 p. (In Russian).

39. Dick J. *Tekhnologiya reziny: retsepturostroeniye i ispytaniya* [Rubber technology: formulation and testing]. St. Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2010. 620 p. (In Russian).

40. GOST 415–75. Rubbers and rubber compounds. Method for determining plastoelastic properties on a plastometer. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 2002. 5 p. (In Russian).

41. GOST 12535–84. Rubber mixtures. Method for determining vulcanization characteristics on a vulcameter. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1985. 33 p. (In Russian).

42. Sattayanurak S., Sahakaro K., Kaewsakul W., Dierkes W. K., Reuvekamp L. A. E. M., Blume A., Noordermeer J. W. M. Elucidating the role of clay-modifier on the properties of silica- and silica/nanoclay-reinforced natural rubber tire compounds. *EXPRESS Polymer Letters*, 2021, vol. 15, no. 7, pp. 666–684.

43. Fernandes M. R. S., Furtado C. R. G., de Sousa A. M. F. Evaluation of rice husk ash as filler in tread compounds. *AIP Conference Proceedings*, 2014, vol. 1593, pp. 512–515.

44. Grishin B. S. *Teoriya i praktika usileniya elastomerov. Sostoyaniye i napravleniya razvitiya: monografiya* [Theory and practice of strengthening elastomers. Status and directions of development: monograph]. Kazan, KNITU Publ., 2016. 420 p. (In Russian).

45. GOST 270–75. Method for determining elastic strength properties under tension. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1975. 29 p. (In Russian).

46. GOST 263–75. Shore A hardness determination method. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1989. 7 p. (In Russian).

47. GOST ISO 188-2013. Rubber and thermoplastic elastomers. Accelerated ageing and heat resistance tests. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 2014. 37 p. (In Russian).
48. Krotova O. A., Shashok Zh. S., Uss E. P., Lyushtyk A. Yu., Karmanova O. V. Study of elastic-hysteresis properties of tire tread rubbers with silica fillers. *Vestnik VGUIT* [Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technologies], 2021, vol. 83, no. 1, pp. 330–335. DOI: 10.20914/2310-1202-2021-1-330-335 (In Russian).
49. GOST 27110–86. Method for determining elasticity by rebound on a Shoba type device. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1987. 6 p. (In Russian).
50. GOST 20418–75. Rubber. Methods for determining heat generation, residual deformation, and fatigue endurance under repeated compression. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1981. 12 p. (In Russian).
51. GOST R 56801–2015. Plastics. Determination of mechanical properties under dynamic loading. Moscow, Standartinform Publ., 2016. 18 p. (In Russian).
52. Xu T.-W., Jia Z.-X., Chen Y.-J., Jia D.-M., Wang Y.-Q. Correlations between the hysteresis parameters determining the rolling resistance in rubber composites. *International Polymer Processing*, 2020, vol. 35, pp. 16–25.
53. Sattayanurak S., Noordermeer J. W. M., Sahakaro K., Kaewsakul W., Dierkes W. K., Blume A. Silica-Reinforced Natural Rubber: Synergistic Effects by Addition of Small Amounts of Secondary Fillers to Silica-Reinforced Natural Rubber Tire Tread Compounds. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019, vol. 2019, pp. 1–8.
54. Gerges N., Issa C., Fawaz S. Rubbers: Mechanical and dynamical properties. *Case Studies in Construction Materials*, 2018, vol. 9, pp. 128–129.
55. Guo F., Zhang J., Pei J., Zhou B., Hu Zh. Study on the mechanical properties of rubber asphalt by molecular dynamics simulation. *Journal of molecular modeling*, 2019, vol. 25, no. 12, pp. 1–8. DOI: 10.1007/s00894-019-4250-x.
56. Mousavi H., Sandu C. Sensitivity analysis of tire-ice friction coefficient as affected by tire rubber compound properties. *Journal of Terramechanics*, 2020, vol. 91, pp. 319–328. DOI: 10.1016/j.jterra.2020.08.004.

### Информация об авторах

**Касперович Андрей Викторович** – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: andkasp@mail.ru. SPIN-код: 1779-1330. Scopus ID: 6701354172. ORCID: 0000-0003-4403-6235. ResearcherID: M-8725-2014.

**Боброва Валерия Владимировна** – кандидат технических наук, научный сотрудник кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: bobrova@belstu.by. SPIN-код: 9899-4087. Scopus ID: 57216373854. ORCID: 0009-0005-7417-194X. ResearcherID: MCJ-2869-2025.

**Ефремов Сергей Анатольевич** – академик Казахстанской национальной академии естественных наук, доктор химических наук, профессор, заместитель директора Центра физико-химических методов исследования и анализа. Казахский национальный университет имени аль-Фараби (пр-т Аль-Фараби, 71, 050040, г. Алматы, Республика Казахстан). E-mail: efremsa@mail.ru. Scopus ID: 7801646138. ORCID: 0000-0002-3542-4140. ResearcherID: B-1178-2015.

**Нечипуренко Сергей Витальевич** – кандидат технических наук, ассоциированный профессор, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией композиционных материалов Центра физико-химических методов исследования и анализа. Казахский

национальный университет имени аль-Фараби (пр-т Аль-Фараби, 71, 050040, г. Алматы, Республика Казахстан). E-mail: nechipurenkos@mail.ru. Scopus ID: 56195843600. ORCID: 0000-0002-7463-1679. ResearcherID: A-4695-2015.

### Information about the authors

**Kasperovich Andrei Viktorovich** – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andkasp@mail.ru. SPIN code: 1779-1330. Scopus ID: 6701354172. ORCID: 0000-0003-4403-6235. ResearcherID: M-8725-2014.

**Bobrova Valerya Vladimirovna** – PhD (Engineering), researcher, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lerik\_bobrik94@mail.ru. SPIN code: 9899-4087. Scopus ID: 57216373854. ORCID: 0009-0005-7417-194X. ResearcherID: MCJ-2869-2025.

**Efremov Sergey Anatol'yevich** – Academician of Kazakhstan National Academy of Natural Sciences, DSc (Chemistry), Professor, Deputy Director of the Center for Physico-Chemical Methods of Research and Analysis. Al-Farabi Kazakh National University (71 Al-Farabi Ave., 050040, Almaty, Republic of Kazakhstan). E-mail: efremosa@mail.ru. Scopus ID: 7801646138. ORCID: 0000-0002-3542-4140. ResearcherID: B-1178-2015.

**Nechipurenko Sergey Vital'yevich** – PhD (Engineering), Associate Professor, Leading Researcher, Head of the Laboratory of Composite Materials of the Center for Physico-Chemical Methods of Research and Analysis. Al-Farabi Kazakh National University (71 Al-Farabi Ave., 050040, Almaty, Republic of Kazakhstan). E-mail: nechipurenkos@mail.ru. Scopus ID: 56195843600. ORCID: 0000-0002-7463-1679. ResearcherID: A-4695-2015.

*Поступила 05.11.2025*

УДК 54.056:544.014:544.016

**А. И. Войтенко, А. А. Ратько, З. А. Готто, В. В. Шевчук**  
Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси

### ОДНОСТАДИЙНАЯ КОНВЕРСИЯ ХЛОРИДА КАЛИЯ СУЛЬФАТОМ АММОНИЯ

Реализован процесс получения сульфата калия из сульфата аммония и хлорида калия, который отличается от известных тем, что он осуществляется в одну стадию с получением, после промывки водой и сушки, сульфата калия, содержащего не менее 95%  $K_2SO_4$ . Процесс не требует приготовления промежуточных реагентов и растворов, осуществляется без нагрева или охлаждения. Для получения сульфата калия с высоким содержанием  $K_2SO_4$  важно, чтобы в начале процесса сульфат аммония был полностью растворен. Это исключает захват его твердых частиц в образующуюся кристаллическую фазу сульфата калия. Для достижения высокого содержания сульфата калия необходим также стехиометрический избыток хлорида калия относительно сульфата аммония не менее 1,6. В ходе растворения хлорида калия в растворе сульфата аммония основным фактором получения концентрированного сульфата калия является получение максимально чистых зародышей кристаллов сульфата калия.

Основными технологическими параметрами процесса являются: температура реакции – 15–25°C; массовое соотношение хлорид калия : вода, равное 2; время реакции хлорида калия с раствором сульфата аммония, в ходе которой кристаллизуется сульфат калия, – не более 30 мин; промывка готового продукта в течение 60 мин водой методом репульсации и затем на фильтре в количестве 100 и 10–15% от массы пульпы сульфата калия соответственно.

**Ключевые слова:** реакция конверсии, сульфат калия, сульфат аммония, хлорид калия.

**Для цитирования:** Войтенко А. И., Ратько А. А., Готто З. А., Шевчук В. В. Одностадийная конверсия хлорида калия сульфатом аммония // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, полимерное материаловедение. 2026. № 1 (301). С. 45–53.

DOI: 10.52065/2520-2669-2026-301-4.

**A. I. Vaitenka, A. A. Ratko, Z. A. Hotto, V. V. Shauchuck**

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus

### SINGLE STAGE CONVERSION OF POTASSIUM CHLORIDE WITH AMMONIUM SULFATE

The process of obtaining potassium sulfate from ammonium sulfate and potassium chloride has been implemented, which differs from the known ones in that it is carried out in one stage with the production, after washing with water and drying, of potassium sulfate containing at least 95%  $K_2SO_4$ . The process does not require the preparation of intermediate reagents and solutions, and is carried out without heating or cooling. To obtain potassium sulfate with a high content of  $K_2SO_4$ , it is important that the ammonium sulfate is completely dissolved at the beginning of the process. This excludes the capture of its solid particles into the resulting crystalline phase of potassium sulfate. To achieve a high content of potassium sulfate, a stoichiometric excess of potassium chloride relative to ammonium sulfate of at least 1.6 is also required. During the dissolution of potassium chloride in an ammonium sulfate solution, the main factor in obtaining concentrated potassium sulfate is to obtain the purest possible nuclei of potassium sulfate crystals.

The main technological parameters of the process are: the reaction temperature is 15–25°C; the mass ratio of potassium chloride : water is 2; the reaction time of potassium chloride with the solution of ammonium sulfate, during which potassium sulfate crystallizes, is no more than 30 minutes; the finished product is washed for 60 minutes with water by repulping and then on a filter in the amount of 100 and 10–15% of the mass of the potassium sulfate pulp, respectively.

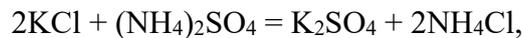
**Keywords:** conversion, potassium sulfate, ammonium sulfate, potassium chloride.

**For citation:** Vaitenka A. I., Ratko A. A., Hotto Z. A., Shauchuck V. V. Single stage conversion of potassium chloride with ammonium sulfate. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Polymer Materials Science*, 2026, no. 1 (301), pp. 45–53 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2026-301-4.

**Введение.** Широкое распространение в мире получили калийные и комплексные НРК-удобрения, в которых калий представлен в виде хлорида, так как природные месторождения хлорида калия значительно преобладают. Однако хлор отрицательно воздействует на некоторые культуры, такие как огурцы, перец, томат, картофель, лук, чеснок и др. В этой связи возникает необходимость получения бесхлорного удобрения. К таким удобрениям относится сульфат калия. В промышленности наиболее распространенными методами получения сульфата калия являются высокотемпературные (процесс Мангейма – путем разложения хлорида калия серной кислотой с выделением HCl; прокаливание природных минералов) и обменные реакции между хлоридом калия и сульфатами [1].

В патентной литературе имеется значительное количество материалов по конверсионному получению сульфата калия из сульфата аммония и хлорида калия в водной среде [2–12]. Также известны работы по получению сульфата калия в той же системе, но в присутствии реагентов – модификаторов процесса, применение которых позволяет увеличить выход сульфата калия за счет снижения растворимости сульфата калия, увеличения поля кристаллизации двойных сульфатов на диаграммах состояния и одновременно усложняет утилизацию образующихся маточных растворов [13]. Среди таких модификаторов известны ацетон, спирты, диметилформамид. Однако суть технологии в них общая: осуществляется двухстадийный процесс конверсии, включающий первоначальное получение двойной соли сульфата калия-аммония с весовым соотношением сульфатов калия и аммония, близким к 83 и 17 мас. %, что соответствует их стехиометрическому соотношению. Затем двойная соль подвергается дальнейшей конверсии путем обработки растворами хлорида или сульфата калия. Это связано с тем, что при исходном соотношении реагентов – хлорида калия и сульфата аммония, близком к стехиометрическому, согласно уравнению реакции:



состав равновесной жидкой фазы в конце процесса соответствует на пятикомпонентной диаграмме  $\text{K}^+, \text{NH}_4^+ \parallel \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  при температуре 20°C зоне кристаллизации двойной соли такого состава – точке *E* (рис. 1) [14, 15].

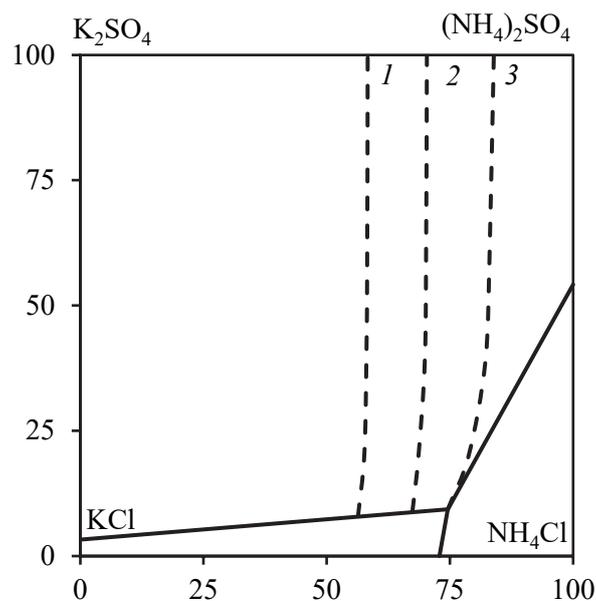


Рис. 1. Пятикомпонентная диаграмма  $\text{K}^+, \text{NH}_4^+ \parallel \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ .  
Изолинии с указанным содержанием  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в твердой фазе  
при данном составе раствора:  
1 – 95%; 2 – 92%; 3 – 83%

На диаграмме присутствует одно сплошное поле кристаллизации двойных сульфатов калия-аммония переменного состава  $m\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot n(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , однако смещение характеристической точки в нем левее соответствует повышению концентрации калия в твердой фазе, а правее – аммония. Поле кристаллизации  $\text{KCl}$  – снизу слева, поле кристаллизации  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – снизу справа.

Содержание  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в твердой фазе в зависимости от соотношения ионов калия и аммония в растворе иллюстрирует рис. 2.

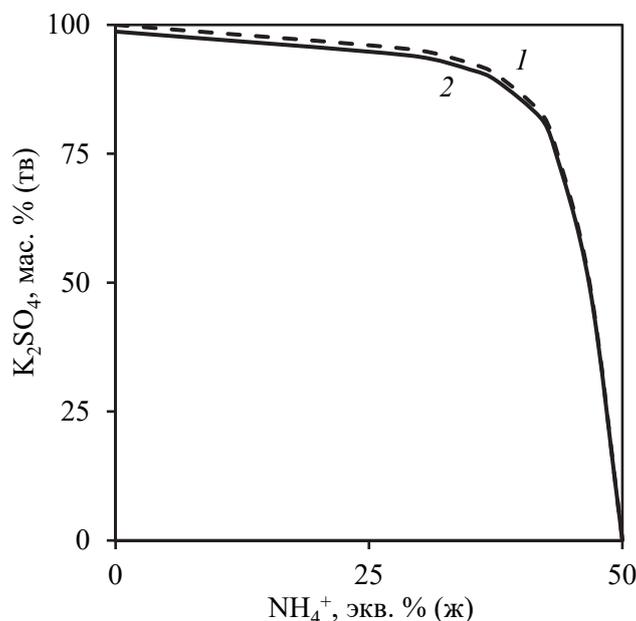


Рис. 2. Содержание  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в твердой фазе в зависимости от соотношения ионов калия и аммония:  
1 – теоретическая кривая; 2 – экспериментальная кривая с учетом чистоты исходных реагентов

Близкое к стехиометрическому соотношение исходных солей позволяет получить максимальное количество продукта – двойного сульфата – за одну операцию. При этом достигается максимум извлечения калия в продукт. Однако практика дальнейшего кондиционирования двойной соли связана с затратами времени и применением разбавленных водных растворов солей калия (хлорида или сульфата), обработку которыми двойного сульфата калия-аммония ведут на второй стадии синтеза сульфата калия предпочтительно при пониженной температуре. При этом все равно не достигается содержание сульфата калия 95%: начальное высокое содержание аммония в двойной соли и длительность его отмывки исключают получение за ограниченный промежуток времени (1,0–1,5 ч) сульфата калия с содержанием основного вещества выше 92–93% ввиду того, что процесс замещения ионов аммония на ионы калия протекает по диффузионному механизму, что требует увеличения времени [5].

Однако нормативными документами определено более высокое содержание сульфата калия. По ГОСТ 4145–74 «Реактивы. Калий серноокислый. Технические условия» содержание сульфата калия составляет 97–99% (52,44–53,52%  $\text{K}_2\text{O}$ ). Продукт сульфата калия гранулированный Буйского химзавода содержит 50%  $\text{K}_2\text{O}$  (92,5%  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) из-за включения в состав карбоната кальция в качестве компонента для окатывания при получении гранул. Продукт сульфата калия ЗАО «Пикалевская сода» по ТУ 2184-005-89828654-2015 «Калий серноокислый. Технические условия» содержит не менее 51%  $\text{K}_2\text{O}$  (94,34%  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ). Поэтому в наших работах установлен предел содержания не менее 95%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (51,35%  $\text{K}_2\text{O}$ ) для обеспечения конкурентоспособности продукта на рынке.

При получении сульфата калия из хлорида калия и сульфата аммония важны соотношение между исходными солями, которое должно быть избыточным по хлориду калия, и соотношение жидкой и твердой фаз в реакционном объеме. Получаемый в ходе конверсии щелок должен быть близок к насыщению по хлор-иону. В зависимости от требований по содержанию хлора в товарном сульфате калия в сыром непромытом сульфате калия допускается небольшой остаток KCl и, соответственно, содержание хлора на данном этапе 2–3%. Этот остаток способствует достижению высокой степени конверсии и легко удаляется в ходе последующей промывки, в отличие от остаточного сульфата аммония.

В связи с вышесказанным представляло интерес получить сульфат калия с более высоким содержанием основного вещества, минуя образование двойной соли, и тем самым по возможности исключить длительную и неэффективную отмывку сульфата аммония из двойной соли. Также подразумевался отказ от операций нагрева-охлаждения и реализация всей технологии при нормальных условиях.

**Основная часть.** *Цель работы:* получение сульфата калия чистотой не менее 95% по наиболее простой технологии.

**Методика эксперимента.** Для исследований были использованы доступные многотоннажные реагенты: сульфат аммония кристаллический – содержание основного вещества не менее 98,5%, хлорид калия галургический – содержание основного вещества не менее 98,5%, хлорид калия флотационный – содержание основного вещества не менее 95,0%.

Основным затруднением использования флотационного хлорида калия является его загрязненность как хлоридом натрия (до 3%), так и нерастворимыми примесями (до 1,5%). Если хлорид натрия в ходе конверсии переходит в жидкую фазу и не загрязняет основной продукт, то нерастворимые примеси скапливаются в твердой фазе. Использование флотационного хлорида калия ограничено также рыночными требованиями к сульфату калия – продукту традиционно белого цвета. Примеси флотационного хлорида калия ярко окрашены и частично передают свою характерную окраску продукту.

Эксперимент проводили следующим образом. В стакан помещали сульфат аммония, добавляли расчетное количество воды и перемешивали до полного растворения. Далее добавляли необходимое количество хлорида калия и снова перемешивали для получения твердого сульфата калия. После фильтрации осадок в течение 1 ч промывали водой методом репульсации в соотношении 1 : 1. Отфильтрованный отмытый сульфат калия дополнительно промывали на фильтре водой в количестве 10–15% от массы сырого осадка для удаления остатков хлора и аммония, содержащихся в промывном растворе. Результаты эксперимента представлены в табл. 1. Состав конверсионного продукта приведен в табл. 1 в пересчете на сухое вещество вместе с солями щелока, пропитывающего твердую фазу после фильтрования.

**Результаты.** Во всех опытах получаемый в начале раствор сульфата аммония является ненасыщенным – концентрация была 20,13–23,53%, в то время как концентрация насыщенного раствора при 0°C составляет 41,2%. Это исключает формирование зародышей сульфата аммония в качестве основы для новой кристаллической фазы сульфата калия. Перемешивание мелкокристаллического хлорида калия должно осуществляться при минимальной скорости, достаточной для удержания кристаллов хлорида калия во взвешенном состоянии. В поверхностном слое вблизи растворяющихся кристаллов KCl создается повышенная концентрация ионов калия, способствующая появлению более чистых по аммонийной зародышей кристаллов сульфата калия. Если же применить интенсивное перемешивание, то высокая концентрация аммония во всем растворе приведет к образованию сильнее загрязненных зародышей кристаллов. Из сульфата калия, полученного первым способом, на следующей стадии – промывке – будет эффективнее отмываться остаточный аммоний. Это имеет большое значение, потому что отмывка остаточного аммония, как уже отмечалось выше, продолжительна во времени и малоэффективна.

В табл. 1 и 2 представлены результаты экспериментов. Ввиду высокого содержания сульфата калия на диаграмме РФА (рис. 3) отсутствуют дополнительные соли. Поэтому в табл. 2 приведен расчетный солевой состав осадка. При взаимодействии в водной среде хлорида калия и сульфата аммония, в зависимости от конечного соотношения калия и аммония в жидкой фазе, в твердой фазе остается некоторое количество равновесного сульфата аммония. Также, поскольку реакция протекает при избытке хлорида калия, допуская, что остаточный хлор в готовом продукте представлен именно им.

Таблица 1. Качественные показатели сульфата калия, получаемого при конверсии хлорида калия сульфатом аммония в водной среде в одну стадию с промывкой водой

№ п/п	Конверсия хлорида калия сульфатом аммония					Промывка осадка сульфата калия водой			
	Избыток КСl от стехиометрического соотношения	Расход воды $m_{H_2O}/$ $m_{KCl}$	Содержание лимитируемых элементов до промывки в пересчете на безводный продукт, %			Время основной промывки, мин	Содержание лимитируемых элементов после промывки в пересчете на безводный продукт, %		
			K <sub>2</sub> O	N	Cl		K <sub>2</sub> O	Cl	N
1	1,55	2,0	48,6	2,3	2,1	60	50,6	0,15	1,3
2	1,60	1,8	49,0	2,2	3,6	60	50,9	0,24	1,2
3		2,0	48,8	2,1	2,4	30	50,4	0,10	1,4
4						60	51,4	0,07	1,0
5						90	51,5	0,07	1,0
6		2,2	48,6	2,2	1,3	60	50,9	0,07	1,2
7	1,65	2,0	48,9	1,9	3,4	60	51,4	0,23	1,0

Согласно данным табл. 1, наиболее оптимальным расходом хлорида калия является его избыток 1,6 от стехиометрической нормы при одинаковом расходе воды ( $m_{H_2O}/m_{KCl} = 2,0$ ). В этом случае содержание примесных компонентов является оптимальным – азота 2,1% против 2,3% (избыток 1,55) и 1,9% (избыток 1,65) и хлорид-иона 2,4% против 2,1% (избыток 1,55) и 3,4% (избыток 1,65). Учитывая незначительное остаточное количество хлорид-иона, следует признать, что основной примесью является сульфат аммония.

Таблица 2. Солевой состав готового продукта

№ п/п	Содержание солей в готовом продукте после промывки в пересчете на безводный продукт, %			
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KCl	Прочие
1	93,2	6,1	0,3	0,3
2	93,6	5,7	0,5	0,3
3	93,0	6,6	0,2	0,2
4	94,9	4,7	0,1	0,2
5	95,1	4,7	0,1	–
6	94,0	5,7	0,1	0,2
7	94,5	4,7	0,5	0,3

Повышение количества воды на стадии получения сульфата калия ведет к некоторому растворению готового продукта, что отчетливо видно после промывки осадка. После промывки в одинаковых условиях при расходе 1,8 и 2,2 воды содержание сульфата калия составило соответственно 93,6 и 94%, азота – 1,2%, а хлорид-иона – соответственно 0,24 и 0,07%. А при расходе воды, вдвое большем массы хлорида калия, содержание сульфата калия достигло 95,1% при содержании хлорид-иона 0,07%.

По мере растворения хлорида калия и осаждения сульфата калия в растворе накапливается хлорид аммония, который загрязняет осадок за счет диффузии в него ионов

аммония. Поэтому длительное перемешивание не улучшит качества получаемого осадка сульфата калия. Оптимальным является время 30–60 мин при температуре 15–25°C. Высокое качество получаемого продукта подтверждено данными химического анализа.

Время промывки сульфата калия методом репульпации также повлияло на состав осадка. Из данных табл. 1 следует, что 30 мин не достаточно для промывки осадка (содержание сульфата калия составило 93,2%). При перемешивании в течение 90 мин содержание примесных ионов осталось таким же, что при перемешивании на протяжении 60 мин. Следовательно, оптимальным временем промывки осадка методом репульпации является 60 мин.

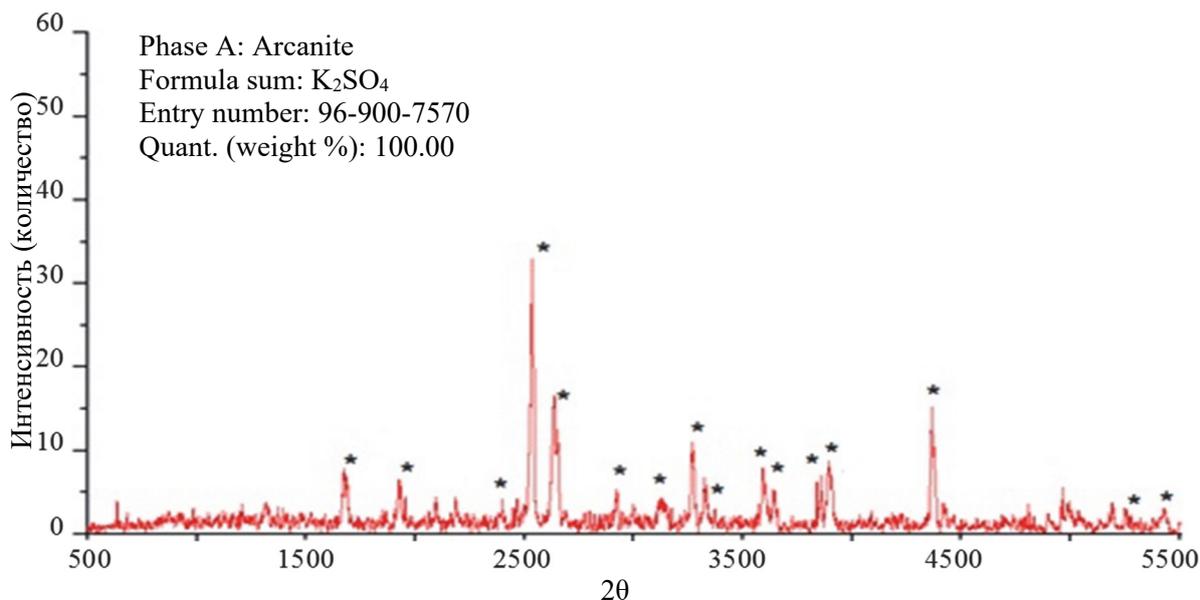


Рис. 3. Рентгенограмма сульфата калия

Маточник конверсии, содержащий значительные количества полезных элементов, возможно перерабатывать по известной выпарной технологии с получением комплексных хлорсодержащих удобрений N : K : S, а промывные воды использовать в начале процесса для приготовления раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Заключение.** Таким образом, определены оптимальные режимы получения сульфата калия из сульфата аммония и хлорида калия:

- 1) приготовление раствора сульфата аммония. Оптимальный расход воды равен удвоенной массе хлорида калия;
- 2) использование мелкокристаллического галургического хлорида калия. Избыток его должен составлять 1,6 от стехиометрической нормы;
- 3) скорость перемешивания хлорида калия должна обеспечивать поддержание его во взвешенном состоянии и по мере растворения высокую концентрацию ионов калия в приграничном слое образующегося сульфата калия;
- 4) для завершения процессов конверсии промывку сульфата калия осуществлять методом репульпации в массовом соотношении осадок : вода, равном 1 : 1. Время перемешивания не менее 60 мин;
- 5) дополнительная промывка на фильтре водой в количестве 10–15% от веса влажного осадка для удаления остатков промывного раствора.

### Список литературы

1. Позин М. Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот): в 2 ч. Л.: Химия, 1974. Ч. 1. 792 с.

2. Производство двойной соли сульфата калия – сульфата аммония: пат. US 2094573A / К. Дж. Якоби. Оpubл. 05.06.1935.
3. Способ получения сульфата калия: пат. JP 47-20457. Оpubл. 10.06.1972.
4. Способ получения сульфата калия: пат. ВУ 1469 / Л. К. Островский, Н. Н. Немогай, П. Ф. Калугин, В. И. Тимофеев, Т. И. Рутковская, Г. В. Осипова, Мисра Сатиатайи, Ю. С. Сафрыгин. Оpubл. 16.12.1996.
5. Способ получения сульфата калия: пат. RU 2144501 / Ю. С. Сафрыгин, Г. В. Осипова, Ю. В. Букша, В. И. Тимофеев, Т. И. Рутковская, А. М. Поликша, Е. В. Коноплев, В. Б. Махнев, Н. П. Фролов, И. А. Альжев. Оpubл. 20.01.2000.
6. Способ получения сульфата калия: пат. RU 2209768 / Ю. С. Сафрыгин, Г. В. Осипова, Ю. В. Букша, В. И. Тимофеев, Г. Ю. Выборнова. Оpubл. 10.08.2003.
7. Способ получения сульфата калия: пат. RU 2133220 / Ю. С. Сафрыгин, Г. В. Осипова, Ю. В. Букша, В. И. Тимофеев, Т. И. Рутковская, А. М. Поликша, Е. В. Коноплев, В. Б. Махнев, Н. П. Фролов, И. А. Альжев. Оpubл. 20.07.1999.
8. Способ получения сульфата калия: пат. RU 2166479 / Ю. С. Сафрыгин, Г. В. Осипова, Ю. В. Букша, В. И. Тимофеев, Т. И. Черепанова, А. М. Поликша, Е. В. Коноплев, В. А. Гнип, В. Б. Махнев, С. Я. Мацов, Н. П. Фролов, И. А. Альжев. Оpubл. 10.05.2001.
9. Способ получения сульфата калия: пат. RU 2166480 / Ю. С. Сафрыгин, Г. В. Осипова, Ю. В. Букша, В. И. Тимофеев, Т. И. Черепанова, А. М. Поликша, Е. В. Коноплев, В. А. Гнип, В. Б. Махнев, С. Я. Мацов, Н. П. Фролов, И. А. Альжев. Оpubл. 10.05.2001.
10. Способ получения сульфата калия: пат. СА 002758 / Р. Финни. Оpubл. 29.08.2002.
11. Способ получения сульфата калия: пат. RU 2167815 / Ю. С. Сафрыгин, Г. В. Осипова, Ю. В. Букша, В. И. Тимофеев, Т. И. Черепанова, А. М. Поликша, Е. В. Коноплев, В. А. Гнип, В. Б. Махнев, С. Я. Мацов, Н. П. Фролов, И. А. Альжев. Оpubл. 27.05.2001.
12. Способ получения сульфата калия и комплексного удобрения: пат. RU 2144000 / Ю. С. Сафрыгин, Г. В. Осипова, Ю. В. Букша, В. И. Тимофеев, Г. И. Терентьева, А. М. Поликша, А. А. Чистяков, Е. В. Коноплев, В. А. Гнип, В. Б. Махнев, Н. П. Фролов, И. А. Альжев. Оpubл. 10.01.2000.
13. Гончарик И. И., Александрович Х. М. Конверсия хлорида калия и сульфата аммония в присутствии мочевины // Химия и химическая технология: межведомственный сборник. 1989. Вып. 3. С. 28–32.
14. Кашкаров О. Д., Атаджанов А. Изотермы растворимости водной системы ( $K^+$ ,  $NH_4^+$ ) – ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) –  $H_2O$  при  $25^\circ C$  // Изв. АН Туркм. ССР. Сер. физ.-тех., хим. и геол. наук. 1972. № 2. С. 113–118.
15. Викторов М. У. Графические расчеты в технологии неорганических веществ. Л.: Химия, 1972. 462 с.

## References

1. Pozin M. E. *Tekhnologiya mineral'nykh soley (udobreniy, pestitsidov, promyshlennykh soley, okislov i kislot)* [Technology of mineral salts (fertilizers, pesticides, industrial salts, oxides and acids)]: in 2 parts. Leningrad, Khimiya Publ., 1974. Part 1. 792 p. (In Russian).
2. Jacobi K. J. Production of potassium sulphate – ammonium sulphate double salt. Patent US 2094573A, 1935 (In Russian).
3. The method of obtaining potassium sulfate. Patent JP 47-20457, 1972 (In Japan).
4. Ostrovskiy L. K., Nemogay N. N., Kalugin P. F., Timofeev V. I., Rutkovskaya T. I., Osipova G. V., Misra Satiataji, Safrygin Yu. S. The method of obtaining potassium sulfate. Patent BY 1469, 1996 (In Russian).
5. Safrygin Yu. S., Osipova G. V., Buksha Yu. V., Timofeev V. I., Rutkovskaya T. I., Poliksha A. M., Konoplev E. V., Makhnev V. B., Frolov N. P., Al'zhev I. A. Method for producing potassium sulfate. Patent RU 2144501, 2000 (In Russian).

6. Safrygin Yu. S., Osipova G. V., Buksha Yu. V., Timofeev V. I., Vybornova G. Yu. Method for producing potassium sulfate. Patent RU 2209768, 2003 (In Russian).
7. Safrygin Yu. S., Osipova G. V., Buksha Yu. V., Timofeev V. I., Rutkovskaya T. I., Poliksha A. M., Konoplev E. V., Makhnev V. B., Frolov N. P., Al'zhev I. A. Method for producing potassium sulfate. Patent RU 2133220, 1999 (In Russian).
8. Safrygin Yu. S., Osipova G. V., Buksha Yu. V., Timofeev V. I., Cherepanova T. I., Poliksha A. M., Konoplev E. V., Gnip V. A., Makhnev V. B., Matsov S. Ya., Frolov N. P., Al'zhev I. A. Method for producing potassium sulfate. Patent RU 2166479, 2001 (In Russian).
9. Safrygin Yu. S., Osipova G. V., Buksha Yu. V., Timofeev V. I., Cherepanova T. I., Poliksha A. M., Konoplev E. V., Gnip V. A., Makhnev V. B., Matsov S. Ya., Frolov N. P., Al'zhev I. A. Method for producing potassium sulfate. Patent RU 2166480, 2001 (In Russian).
10. Finny R. Method for producing potassium sulfate. Patent CA 002758, 2002.
11. Safrygin Yu. S., Osipova G. V., Buksha Yu. V., Timofeev V. I., Cherepanova T. I., Poliksha A. M., Konoplev E. V., Gnip V. A., Makhnev V. B., Matsov S. Ya., Frolov N. P., Al'zhev I. A. Method for producing potassium sulfate. Patent RU 2167815, 2001 (In Russian).
12. Safrygin Yu. S., Osipova G. V., Buksha Yu. V., Timofeev V. I., Terent'eva G. I., Poliksha A. M., Chistyakov A. A., Konoplev E. V., Gnip V. A., Makhnev V. B., Frolov N. P., Al'zhev I. A. Method for producing potassium sulfate and complex fertilizer. Patent RU 2144000, 2000 (In Russian).
13. Goncharik I. I., Aleksandrovich H. M. Conversion of potassium chloride and ammonium sulfate in the presence of urea. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Chemistry and chemical technology], 1989, issue 3, pp. 28–32 (In Russian).
14. Kashkarov O. D., Atadzhanov A. Isotherms of solubility of an aqueous system ( $K^+$ ,  $NH_4^+$ ) – ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) –  $H_2O$  at 25°C. *Izvestiya Akademii nauk Turkmenskoy SSR. Seriya fiziko-tekhnicheskikh, khimicheskikh i geologicheskikh nauk* [Izvestiya of the Academy of Sciences of the Turkmen SSR. Ser. physico-technical, chemical and geological sciences], 1972, no. 2, pp. 113–118 (In Russian).
15. Viktorov M. U. *Graficheskiye raschety v tekhnologii neorganicheskikh veshchestv* [Graphical calculations in the technology of inorganic substances]. Leningrad, Khimiya Publ., 1972. 462 p. (In Russian).

### Информация об авторах

**Войтенко Анатолий Иванович** – старший научный сотрудник лаборатории минеральных удобрений. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: wotwot@mail.ru. ORCID: 0000-0002-7086-8660.

**Ратько Александр Анатольевич** – кандидат химических наук, заместитель директора по научной и инновационной работе. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: aratko@gmail.com. ORCID: 0009-0001-8318-3353.

**Готто Земфира Акифовна** – научный сотрудник лаборатории минеральных удобрений. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: zima.gotto@bk.ru. ORCID: 0000-0003-1840-134X.

**Шевчук Вячеслав Владимирович** – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, заведующий лабораторией минеральных удобрений. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: shevchukslava@rambler.ru. ORCID: 0000-0002-0516-1765.

**Information about the authors**

**Vaitenka Anatoli Ivanovich** – Senior Researcher, the Laboratory of Mineral Fertilizers. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1 Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: wotwot@mail.ru. ORCID: 0000-0002-7086-8660.

**Ratko Alexander Anatol'yevich** – PhD (Chemistry), Deputy Direktor for Science and Innovations. Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus (9/1 Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aratko@gmail.com. ORCID: 0009-0001-8318-3353.

**Hotto Zemfira Akifovna** – researcher, the Laboratory of Mineral Fertilizers. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1 Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zima.gotto@bk.ru. ORCID: 0000-0003-1840-134X.

**Shauchuck Vyacheslav Vladimirovich** – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Head of the Laboratory of Mineral Fertilizers. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1 Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchukslava@rambler.ru. ORCID: 0000-0002-0516-1765.

*Поступила 08.05.2025*

# ПОЛИМЕРНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

## POLYMER MATERIALS SCIENCE

---

УДК 667.494.6:678.82

**Т. А. Вишнеvская, Н. Р. Прокопчук**  
Белорусский государственный технологический университет

### ПОВЕДЕНИЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИАМИДА-6 В ТЕПЛОВОМ ПОЛЕ

Исследовано комплексное влияние наноразмерных частиц диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) и оксида цинка ( $\text{ZnO}$ ) в сверхмалых концентрациях (0,005–0,015 мас. %) на поведение полиамида-6 (ПА-6) в условиях теплового воздействия. Методом анализа кинетики нагрева и охлаждения установлено статистически значимое увеличение эффективной температуропроводности модифицированных композитов. Наибольший эффект наблюдался для образца с 0,015 мас. %  $\text{TiO}_2$ : его суммарный нагрев за 120 с превысил показатель чистого ПА-6 на 7,4%, а скорость охлаждения оказалась выше на 17,9%. Параллельно оценена устойчивость композитов к термоокислительному старению при 160°C. Установлено, что введение наночастиц снижает пиковые значения коэффициентов старения, рассчитанных по механическим характеристикам, и способствует сохранению более высоких абсолютных значений прочности после длительного теплового воздействия. Наибольший стабилизирующий эффект продемонстрировали частицы  $\text{TiO}_2$  в дозировке 0,015 мас. %. Полученные результаты можно объяснить синергией нескольких факторов: формированием межфазных взаимодействий (силы Ван-дер-Ваальса, водородные связи) на границе полимер – наночастица, приводящих к увеличению степени кристалличности и созданию перколяционных сеток для фононного переноса, а также созданием диффузионного барьера для кислорода и ограничением подвижности макромолекул в аморфных областях. Показано, что наномодифицирование ПА-6 сверхмалыми добавками  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$  является эффективным способом целенаправленного улучшения его теплофизических свойств и эксплуатационной стабильности при воздействии повышенных температур.

**Ключевые слова:** полиамид-6, диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ), оксид цинка ( $\text{ZnO}$ ), термоокислительная деструкция, температуропроводность, тепловое старение.

**Для цитирования:** Вишнеvская Т. А., Прокопчук Н. Р. Поведение наномодифицированного полиамида-6 в тепловом поле // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, полимерное материаловедение. 2026. № 1 (301). С. 54–63.

DOI: 10.52065/2520-2669-2026-301-5.

**T. A. Vishnevskaya, N. R. Prokopchuk**  
Belarusian State Technological University

### BEHAVIOR OF NANOMODIFIED POLYAMIDE-6 IN A THERMAL FIELD

A comprehensive study has been conducted on the influence of nanoscale titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) and zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ) particles in ultralow concentrations (0.005–0.015 wt. %) on the behavior of polyamide-6 (PA-6) under thermal exposure. Analysis of the heating and cooling kinetics revealed a statistically significant increase in the effective thermal diffusivity of the modified composites. The most pronounced effect was observed for the sample containing 0.015 wt. %  $\text{TiO}_2$ : its total temperature increases over 120 s exceeded that of neat PA-6 by 7.4%, while its cooling rate was 17.9% higher. In parallel, the resistance of the composites to thermo-oxidative aging at 160°C was evaluated. It was established that the incorporation of nanoparticles reduces the peak values of aging coefficients calculated from mechanical characteristics and

promotes the retention of higher absolute strength values after prolonged thermal exposure. The most significant stabilizing effect was demonstrated by  $\text{TiO}_2$  particles at a concentration of 0.015 wt. %. The obtained results can be explained by the synergy of several factors: the formation of interfacial interactions (van der Waals forces, hydrogen bonds) at the polymer – nanoparticle boundary, leading to an increase in the degree of crystallinity and the creation of percolation networks for phonon transport, as well as the formation of a diffusion barrier for oxygen and the restriction of macromolecular mobility in the amorphous regions. It is demonstrated that nanomodification of PA-6 with ultralow additions of  $\text{TiO}_2$  and ZnO is an effective method for the targeted improvement of its thermophysical properties and operational stability under elevated temperatures.

**Keywords:** polyamide-6, titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ), zinc oxide (ZnO), thermo-oxidative degradation, thermal diffusivity, thermal aging.

**For citation:** Vishnevskaya T. A., Prokopchuk N. R. Behavior of nanomodified polyamide-6 in a thermal field. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Polymer Materials Science*, 2026, no. 1 (301), pp. 54–63 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2026-301-5.

**Введение.** Полиамид-6 (ПА-6) является одним из наиболее востребованных инженерных термопластов благодаря удачному сочетанию механических свойств, износостойкости, химической устойчивости и технологичности. Его применяют в автомобилестроении, электротехнике, производстве упаковки и в текстильной промышленности [1]. Однако при использовании в условиях интенсивного или циклического теплового воздействия проявляются два ключевых ограничения материала: сравнительно низкая теплопроводность и склонность к термоокислительной деструкции.

Теплопроводность ( $\alpha$ ,  $\text{м}^2/\text{с}$ ) является критически важным теплофизическим параметром для полимерных материалов, используемых в условиях теплового воздействия. Она определяет скорость выравнивания температуры в материале и находится как отношение теплопроводности ( $\lambda$ ) к удельной теплоемкости ( $C_p$ ) и плотности материала ( $\rho$ ) [2, 3]:

$$\alpha = \frac{\lambda}{C_p \cdot \rho}.$$

Для полимеров, включая ПА-6, характерны низкие значения  $\alpha$  (порядка  $10^{-7}$ – $10^{-8}$   $\text{м}^2/\text{с}$ ), что связано с аморфно-кристаллической структурой и фоновым механизмом переноса тепла [3, 4]. Эффективность фоновго переноса напрямую зависит от степени упорядоченности макромолекул, плотности межмолекулярных взаимодействий и наличия дефектов структуры, рассеивающих фононы. В аморфных областях рассеяние энергии значительно выше, чем в кристаллических, что снижает общую теплопроводность материала [4].

Термоокислительное старение – еще одна серьезная проблема для ПА-6, особенно при эксплуатации в кислородсодержащей среде при повышенных температурах. Процесс инициируется в аморфных фазах, где подвижность цепей и доступ кислорода максимальны, и протекает по цепному радикальному механизму, приводя к разрыву амидных связей, снижению молекулярной массы и ухудшению механических характеристик [5–16]. Традиционные способы стабилизации (антиоксиданты, ингибиторы радикальных процессов) не всегда эффективны и могут ухудшать другие свойства материала [14].

Для количественной оценки старения традиционно используют коэффициенты, отражающие изменение ключевых механических характеристик, таких как предел текучести при растяжении:

$$K_f = \frac{f_{\text{ст}}}{f_0}$$

и относительное удлинение:

$$K_\varepsilon = \frac{\varepsilon_{ст}}{\varepsilon_0},$$

где  $f_{ст}, f_0$  – предел текучести образца соответственно после и до старения;  $\varepsilon_{ст}, \varepsilon_0$  – удлинение образца соответственно после и до старения.

В мягких условиях старения (относительно не высокие температуры и время воздействия тепла и кислорода воздуха) старение может приводить к начальному образованию и последующей рекомбинации макрорадикалов с образованием сшитых структур, что временно повышает прочность ( $K_f > 1$ ). Однако дальнейшее воздействие ведет к деградации материала. Вследствие чего актуальной задачей является поиск эффективных способов подавления деструктивных процессов.

В этой связи наномодифицирование полимерных матриц представляется стратегически перспективным направлением для одновременного улучшения теплофизических характеристик и устойчивости к тепловому старению. Введение наноразмерных неорганических частиц (таких как диоксид титана ( $TiO_2$ ), оксид цинка ( $ZnO$ ), оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ) и др.) даже в следовых количествах способно кардинально изменить структуру и поведение полимера благодаря их высокой удельной поверхности и энергии поверхностных взаимодействий [6, 11]. Для полярных полимеров, к которым относится ПА-6, взаимодействие между полярными группами макромолекул и поверхностью оксидных наночастиц (водородные связи, диполь-дипольные и ван-дер-ваальсовы взаимодействия) может индуцировать образование более упорядоченных надмолекулярных структур, служить центрами гетерогенной кристаллизации и создавать сеть для эффективного теплопереноса [5, 12]. Кроме того, наночастицы, распределенные в аморфной фазе, могут выступать физическим барьером, затрудняющим диффузию кислорода и подвижность макромолекул, тем самым замедляя процессы окислительной деструкции [7, 14].

Важно отметить, что концентрация модификатора является ключевым фактором. Сверхмалые добавки (менее 0,1 мас. %) часто оказываются более эффективными, чем более высокие дозировки, поскольку позволяют избежать агрегации частиц, обеспечивают их равномерное распределение и максимизируют площадь межфазной поверхности без существенного изменения технологических свойств матрицы [8].

В литературе представлены отдельные исследования влияния наночастиц  $TiO_2$  и  $ZnO$  на теплопроводность [4, 9] или термостабильность [6, 13] полиамидов, однако в данной работе используется комплексный подход к анализу их влияния на поведение материала в нестационарном тепловом поле (кинетика нагрева-охлаждения) и долговременную термоокислительную стабильность. В особенности это касается эффектов от ультранизких концентраций (0,005–0,015 мас. %), изучение которых представляет как научный, так и практический интерес для создания экономичных и эффективных модифицированных материалов.

Цель данной работы – комплексное исследование влияния ультранизких дозировок наночастиц  $TiO_2$  и  $ZnO$  (0,005 и 0,015 мас. %) на поведение ПА-6 в тепловом поле, включая оценку кинетики нагрева-охлаждения (косвенное определение теплопроводности) и устойчивости к длительному термоокислительному старению.

Задачи исследования включали:

- оценку эффективной теплопроводности композитов методом анализа кинетики нагрева и охлаждения;
- изучение устойчивости материалов к термоокислительному старению при длительном воздействии повышенной температуры в воздушной среде;
- установление взаимосвязи между изменением теплофизических свойств, структурными преобразованиями и механизмом замедления старения в наномодифицированном ПА-6.

**Объекты и методы исследования.** Исследования проводили, используя промышленный ПА-6 марки 210/310 «Гродноамид ПА6-ТГ» (филиал «Завод Химволокно» ОАО «Гродно Азот», Беларусь). Гранулы ПА-6 с размером частиц 3,1 мм (согласно паспортным данным) подвергали криогенному измельчению. В результате измельчения получали частицы ПА-6, размер которых варьировался от 0,3 до 0,5 мкм. Далее измельченный ПА-6 высушивали в вакуумной сушилке при температуре 90°C в течение 2 ч.

Измельченный ПА-6 опудривался нанопорошками, после чего смесь перемешивалась механически, при этом частицы наноксидов оседали на поверхности измельченного полимера. Наночастицы могли удерживаться на поверхности полиамида как за счет сил электростатического притяжения, так и за счет взаимодействия наночастиц с макрорадикалами полиамида-6, которые образовались в процессе криогенного помола полиамида-6. Опудренный наночастицами полиамид-6 порционно загружался в загрузочный бункер экструзионной линии. Дальнейшее смешение осуществлялось в расплаве на двухшнековом экструдере Rondol Twin screw extruder 10 mm (диаметр шнеков 10 мм). Этот экструдер с однонаправленно вращающимися шнеками, входящими в зацепление, характеризуется соотношением  $L / D = 25$ , шнеки имеют смесительные и транспортирующие элементы (обеспечивающие подачу материала и его транспортировку от зоны загрузки к фильере).

Полученную нить филамента измельчали в лабораторной дробилке для получения гранул, которые в дальнейшем использовались для проведения исследований.

В качестве модифицирующих добавок вводили нанопорошки различных оксидов (NEBEI Suoyi Material Technology, КНР), характеристика которых, согласно паспортным данным, представлена в таблице.

**Характеристики исследуемых оксидов**

Параметр	TiO <sub>2</sub>	ZnO
Размер частиц, нм	20–30	30
Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	20–50	20–50
pH водной суспензии	6–8	Не определялся
Содержание основного вещества, %	99,9	99,8

Из приведенных в таблице данных видно, что все исследованные наночастицы оксидов металлов имеют практически равные размеры и площади удельной поверхности, что важно для оценки роли электрического заряда на поверхности наночастиц в формировании надмолекулярной структуры и свойств нанокompозитов.

Хранение нанопорошков осуществляли в герметичной многослойной упаковке.

Инфракрасные изображения различных композитов были получены с использованием прецизионной нагревательной пластины из нержавеющей стали (DB-1AB Shanghai Kuntian Laboratory Instrument Co., Ltd., Китай) и ручного пирометра (HM@TPH10-3AUF, Hangzhou MicroShadow Software Co., Ltd., Китай) на образцах размером 20×20×3 мм.

В работе исследовали температуропроводность в прямом и обратных процессах (нагрев-охлаждение). Испытания проводились на образцах в виде пластин толщиной 3 мм. Для косвенной оценки температуропроводности использовался анализ скорости изменения температуры образцов во времени. Эксперимент включал два этапа:

1) нагрев: регистрация повышения температуры образца от начальной ( $\approx 21^\circ\text{C}$ ) на протяжении 120 с;

2) охлаждение: регистрация снижения температуры образца от начальной ( $\approx 100^\circ\text{C}$ ) в течение 120 с.

Измерения температуры фиксировались с интервалом в 5 с. Основными сравнительными параметрами служили интегральные показатели: общее изменение температуры за 120 с ( $\Delta T$ ) в каждом процессе. Чем выше скорость изменения температуры ( $dT / dt$ ) в стандартизованных условиях, тем больше эффективная температуропроводность материала.

Методика оценки термоокислительного старения основана на фиксации изменения механических свойств образцов до и после воздействия повышенных температур в воздушной среде. Образцы подвергали искусственному старению в воздушной среде при 160°C.

Механические испытания (растяжение, изгиб) проводили до и после заданных периодов старения (1, 3, 5, 7, 10 сут). В качестве критериальных параметров были выбраны: предел текучести при растяжении ( $f$ ) и напряжение при изгибе ( $\sigma$ ). Коэффициенты старения рассчитывали на основе этих параметров после искусственного старения образцов в термостате при температуре 160°C в течение заданного времени: по пределу текучести при растяжении ( $K_f$ ) и изгибающему напряжению ( $K_\sigma$ ).

**Основная часть.** Результаты испытаний представлены на рис. 1. Анализ кинетики нагрева образцов (рис. 1, а) показывает, что все наномодифицированные образцы достигли более высокой температуры за фиксированное время по сравнению с чистым ПА-6 ( $\Delta T_{\text{наг}} = 79,7^\circ\text{C}$ ). Наибольший прирост тепловосприятия продемонстрировал образец с 0,015 мас. %  $\text{TiO}_2$ . При этом очевидно, что образцы с 0,015 мас. % наноксида эффективнее образцов с 0,005 мас. %.

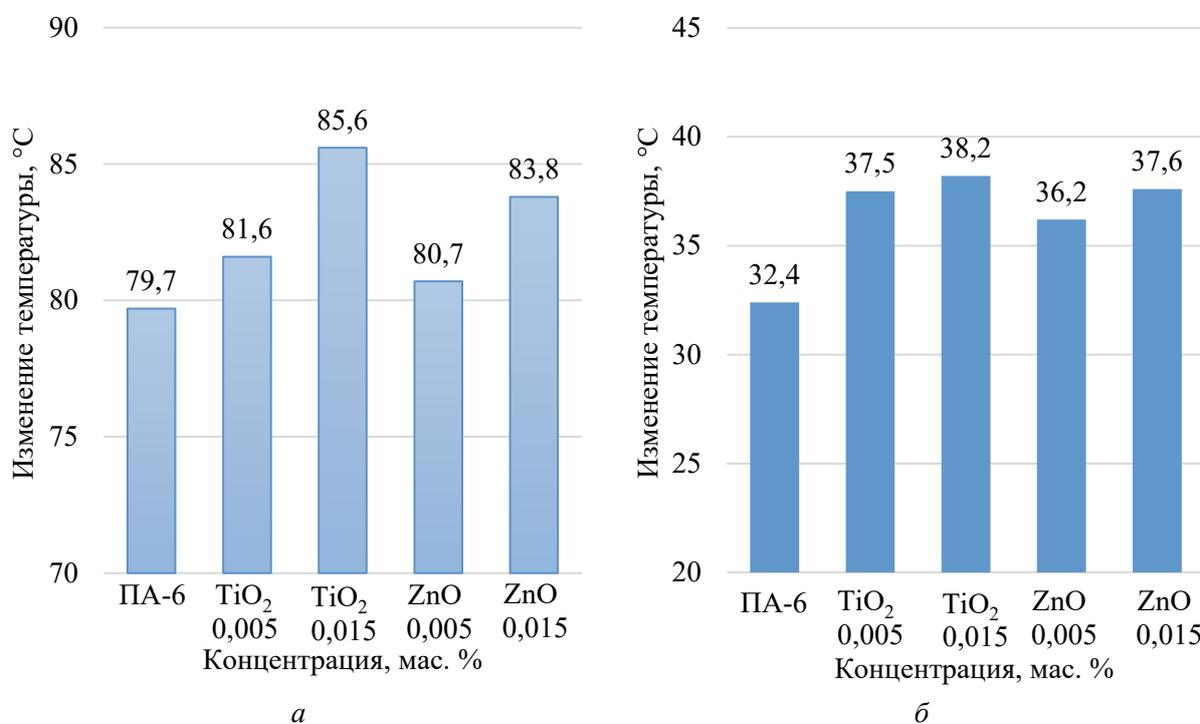


Рис. 1. Изменения температуры образцов ПА в процессе нагрева (а) и охлаждения (б)

В процессе остывания разница между материалами проявилась еще более ярко (рис. 1, б). Все модифицированные композиты остывали быстрее контрольного образца ( $\Delta T_{\text{охл}} = 32,4^\circ\text{C}$ ). Так же, как и в случае с нагревом, наибольшее изменение температуры отмечено для образца с 0,015 мас. %  $\text{TiO}_2$  ( $\Delta T_{\text{охл}} = 38,2^\circ\text{C}$ ). Аналогично проявилась и концентрационная зависимость. Таким образом, из полученных данных следует, что по скорости повышения температуры при нагреве и скорости ее снижения при охлаждении (по теплопроводности) образцы располагаются в ряду: ПА-6 + 0,015 мас. %  $\text{TiO}_2 >$  ПА-6 + 0,015 мас. %  $\text{ZnO} >$  ПА-6 + 0,005 мас. %  $\text{TiO}_2 >$  ПА-6 + 0,005 мас. %  $\text{ZnO} >$  ПА-6.

Наблюдаемый эффект согласуется с данными литературы [1–3]. Введение высокодисперсных частиц с полярной поверхностью ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) в полярную матрицу ПА-6 приводит сразу к нескольким явлениям:

– распределенные в объеме полимера наночастицы, имея на своей поверхности электрический заряд, взаимодействуют с полярными группами макромолекул ПА-6, образуя

силы Ван-дер-Ваальса, что приводит к усилению межмолекулярного взаимодействия и образованию межфазного слоя с ограниченной подвижностью макромолекул, способствующего упорядочиванию цепи;

– частицы наноксидов выступают в роли центров гетерогенной нуклеации, повышающей общую степень кристалличности материала. Кристаллические области обладают более высокой теплопроводностью по сравнению с аморфными;

– создается перколяционная сетка (физическая сетка, образованная макромолекулами ПА-6, пронизываемая сеткой из наночастиц) для фононов даже при низком содержании наночастиц, благодаря их высокой удельной поверхности и энергетической насыщенности.

Результаты испытаний на тепловое старение представлены на рис. 2. Анализ рис. 2, *а* показывает, что коэффициент старения по пределу текучести при растяжении  $K_f$  возрастает, достигая максимума на 5–7 сут старения: у чистого ПА-6 этот показатель составил 1,39; у ПА-6 с ZnO – до 1,24; у ПА-6 с TiO<sub>2</sub> – до 1,18.

Из рис. 2, *б* следует, что коэффициент старения по напряжению на изгиб  $K_\sigma$  возрастает в той же последовательности: у чистого ПА-6 – до 1,25; у ПА-6 с ZnO – до 1,20; у ПА-6 с TiO<sub>2</sub> – до 1,18.

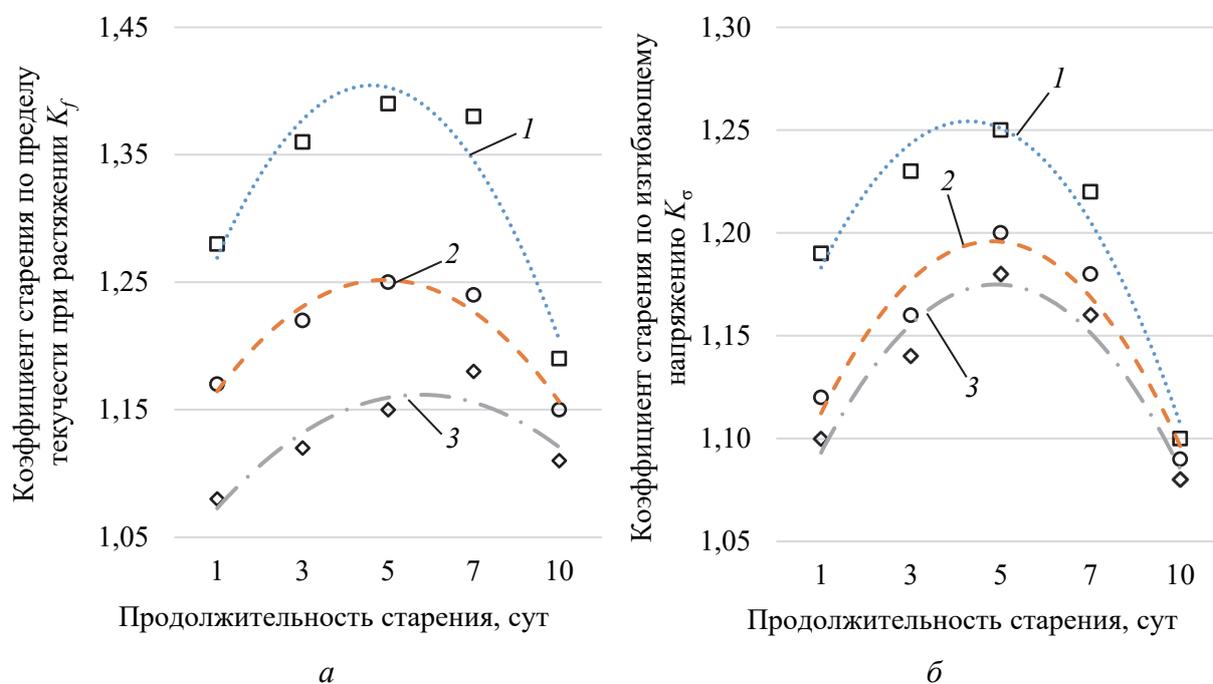


Рис. 2. Зависимость коэффициента старения по пределу текучести при растяжении  $K_f$  (*а*) и коэффициента старения по изгибающему напряжению  $K_\sigma$  (*б*) от продолжительности выдержки образцов ПА: 1 – чистый ПА-6; 2 – ZnO (0,015 мас. %); 3 – TiO<sub>2</sub> (0,015 мас. %)

Этот результат можно объяснить следующим образом. Наночастицы связывают, упрочняют часть амидных связей, по которым протекает термоокислительная деструкция с разрывом связи С–NH, поэтому доля амидных связей, подвергнутых тепловому старению, у наномодифицированных образцов меньше [1], меньше образуется макрорадикалов, в меньшей степени протекает процесс последующего сшивания и на меньшую величину возрастают  $f$  и  $\sigma$ , а следовательно, и коэффициенты старения  $K_f$  и  $K_\sigma$ .

При более длительном старении (10 сут) начинается преобладание процессов деструкции, и коэффициенты старения снижаются. Скорость этого снижения у чистого ПА-6 была выше, что свидетельствует о большем преобладании процессов разрыва связей в его структуре по сравнению с модифицированными образцами.

Таким образом, чем ниже был пик коэффициента старения, тем выше устойчивость материала к старению. По этому критерию образцы выстраиваются в ряд: ПА-6 < ПА-6 с ZnO < ПА-6 с TiO<sub>2</sub>.

Абсолютные значения прочностных характеристик после 10 сут старения подтверждают этот вывод. Предел текучести при растяжении возрастает в следующем ряду: ПА-6 – 65 МПа, ПА-6 с ZnO – 69 МПа, ПА-6 с TiO<sub>2</sub> – 72 МПа. Аналогичная зависимость наблюдается и для напряжения при изгибе: ПА-6 – 119 МПа, ПА-6 с ZnO – 124 МПа, ПА-6 с TiO<sub>2</sub> – 125 МПа.

Замедление теплового старения ПА-6 наночастицами можно объяснить следующим образом.

Аморфные области полимера пронизаны силами Ван-дер-Ваальса, образованными электрически заряженными наночастицами и полярными группами ПА-6. Силы Ван-дер-Ваальса тормозят процесс диффузии кислорода воздушной среды к амидным группам макромолекул ПА-6. Кроме того, число несвязанных (слабых) амидных групп меньше, так как часть из них связана наночастицами (их устойчивость к воздействию тепла и кислорода повышена). Силы Ван-дер-Ваальса замедляют движения звеньев макромолекул ПА-6, доля тепловой энергии увеличивает амплитуду колебаний химических связей C=O в макромолекулах, поскольку часть ее расходуется на разрыв сил Ван-дер-Ваальса. Потенциальный барьер разрыва амидных связей возрастает, что подтверждено экспериментально увеличением параметра  $E_d$  при наномодифицировании [15].

Кроме того, при наномодифицировании увеличивается степень кристалличности ПА-6 [16]. Поэтому объем полимера в аморфном состоянии меньше, кристаллы ограничивают доступ кислорода к ним, и устойчивость к тепловому старению ПА-6 также повышается.

Когда прошли глубокие (суммарные, детструкция + сшивка) процессы (после 10 сут старения), наблюдается четко выраженная тенденция по механическим показателям. Значения этих показателей убывают в ряду: ПА-6 + 0,015 мас. % TiO<sub>2</sub> > ПА-6 + 0,015 мас. % ZnO > ПА-6, что согласуется с данными по изменению коэффициентов старения (рис. 1).

Таким образом, наномодифицирование полиамида-6 частицами TiO<sub>2</sub> и ZnO эффективно подавляет термоокислительное старение, что проявляется в снижении пиковых значений коэффициентов старения по пределу текучести и напряжению изгиба.

Основными механизмами повышения устойчивости являются: создание диффузионного барьера для кислорода, взаимодействие наночастиц с полярными группами полимера и, возможно, структурные изменения (повышение кристалличности).

После завершения цикла глубокого старения (10 сут) наномодифицированные образцы сохраняют более высокие абсолютные значения прочности, что подтверждает их повышенную стабильность.

По совокупности результатов наибольший стабилизирующий эффект оказывают наночастицы TiO<sub>2</sub>, за ними следуют частицы ZnO. Чистый полиамид-6 демонстрирует наименьшую устойчивость к длительному тепловому воздействию в кислородсодержащей среде.

**Заключение.** Таким образом, еще одним независимым методом (повышением теплопроводности) доказано образование межмолекулярных взаимодействий между наночастицами и макромолекулами полимера матрицы.

Введение сверхмалых добавок (0,005–0,015 мас. %) наночастиц TiO<sub>2</sub> и ZnO в матрицу ПА-6 приводит к статистически значимому увеличению скорости теплопереноса в циклах нагрева и охлаждения, что свидетельствует о росте эффективной теплопроводности. Наибольший эффект достигается при содержании 0,015 мас. % TiO<sub>2</sub>.

Те же наночастицы в концентрации 0,015 мас. % эффективно подавляют термоокислительную деструкцию ПА-6 при 160°C, что проявляется в снижении пиковых значений

коэффициентов старения и сохранении более высоких механических характеристик после длительного теплового воздействия.

По совокупности исследованных свойств наночастицы  $\text{TiO}_2$  демонстрируют более выраженный положительный эффект по сравнению с  $\text{ZnO}$ , что позволяет рекомендовать их в качестве эффективной модифицирующей добавки для полиамида-6, работающего в условиях тепловых нагрузок.

### Список литературы

1. Mark J. E. Physical properties of polymers handbook. New York: Springer, 2007. 1072 p. DOI: 10.1007/978-0-387-69002-5.
2. Sperling L. H. Introduction to physical polymer science. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006. 845 p. DOI: 10.1002/0471757128.
3. Choy C. L. Thermal conductivity of polymers // *Polymer*. 1977. Vol. 18, no. 10. P. 984–1004. DOI: 10.1016/0032-3861(77)90002-7.
4. Goyal R. K., Tiwari A. N. Thermal conductivity enhancement in polyamide 6 nano-composites with zinc oxide // *Journal of Composite Materials*. 2015. Vol. 49, no. 19. P. 2407–2415. DOI: 10.1177/0021998314553054.
5. Li Y., Liu L., Shi Y. Crystallization behavior and thermal properties of polyamide 6/ $\text{TiO}_2$  nanocomposites // *Journal of Applied Polymer Science*. 2010. Vol. 117, no. 2. P. 767–774. DOI: 10.1002/app.32005.
6. Bocchini S., Fukushima K. Investigation on the effect of nano-fillers on the thermal degradation of polyamide 6 // *Polymer Degradation and Stability*. 2016. Vol. 134. P. 295–304. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.10.015.
7. Synthesis and thermal behaviour of layered silicate – EVA nanocomposites / M. Zanetti [et al.] // *Polymer*. 2001. Vol. 42, no. 10. P. 4501–4507. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00800-6.
8. Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes: effects of nanotube dispersion and concentration / T. Kashiwagi [et al.] // *Polymer*. 2005. Vol. 46, no. 2. P. 471–481. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.10.087.
9. Esthappan S. K., Kuttappan S. K., Rani J. Thermal and mechanical properties of polypropylene/titanium dioxide nanocomposite fibers // *Materials & Design*. 2012. Vol. 37. P. 537–542. DOI: 10.1016/j.matdes.2012.01.038.
10. Allen N. S., Edge M. Fundamentals of polymer degradation and stabilisation. Cham: Springer, 2020. 350 p. DOI: 10.1007/978-3-030-34515-0.
11. Ajayan P. M., Schadler L. S., Braun P. V. Nanocomposite science and technology. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 243 p. DOI: 10.1002/3527602127.
12. Kim J. Y., Park H. S., Kim S. H. Thermal conductivity enhancement in polymer nanocomposites with hybrid fillers // *Carbon*. 2007. Vol. 45, no. 6. P. 1331–1336. DOI: 10.1016/j.carbon.2007.01.007.
13. Thermally conductive silicone rubber reinforced with boron nitride particle / W. Zhou [et al.] // *Polymer Composites*. 2007. Vol. 28, no. 1. P. 23–28. DOI: 10.1002/pc.20259.
14. Pospíšil J., Nešpůrek S. Highlights in chemistry and physics of polymer stabilization // *Polymer Degradation and Stability*. 2000. Vol. 70, no. 1. P. 1–15. DOI: 10.1016/S0141-3910(00)00114-4.
15. Вишневская Т. А., Прокопчук Н. Р. Влияние наночастиц оксидов металлов на механические свойства полиамида 6 // *Полимерные материалы и технологии*. 2025. Т. 11, № 2. С. 31–38. DOI: 10.32864/polymmattech-2025-11-2-31-38.
16. Изучение влияния полититанатов, вводимых на стадии синтеза полиамида 6, на его структуру и свойства / М. Ю. Трофимов [и др.] // *Фундаментальные исследования*. 2013. № 6 (ч. 5). С. 1098–1101.

## References

1. Mark J. E. Physical properties of polymers handbook. New York, Springer, 2007. 1072 p. DOI: 10.1007/978-0-387-69002-5.
2. Sperling L. H. Introduction to physical polymer science. Hoboken, John Wiley & Sons, 2006. 845 p. DOI: 10.1002/0471757128.
3. Choy C. L. Thermal conductivity of polymers. *Polymer*, 1977, vol. 18, no. 10, pp. 984–1004. DOI: 10.1016/0032-3861(77)90002-7.
4. Goyal R. K., Tiwari A. N. Thermal conductivity enhancement in polyamide 6 nano-composites with zinc oxide. *Journal of Composite Materials*, 2015, vol. 49, no. 19, pp. 2407–2415. DOI: 10.1177/0021998314553054.
5. Li Y., Liu L., Shi Y. Crystallization behavior and thermal properties of polyamide 6/TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, vol. 117, no. 2, pp. 767–774. DOI: 10.1002/app.32005.
6. Bocchini S., Fukushima K. Investigation on the effect of nano-fillers on the thermal degradation of polyamide 6. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, vol. 134, pp. 295–304. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.10.015.
7. Zanetti M., Camino G., Thomann R., Mülhaupt R. Synthesis and thermal behaviour of layered silicate – EVA nanocomposites. *Polymer*, 2001, vol. 42, no. 10, pp. 4501–4507. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00800-6.
8. Kashiwagi T., Du F., Winey K. I., Groth K. M., Shields J. R., Bellayer S. P., Kim H., Douglas J. F. Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes: effects of nanotube dispersion and concentration. *Polymer*, 2005, vol. 46, no. 2, pp. 471–481. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.10.087.
9. Esthappan S. K., Kuttappan S. K., Rani J. Thermal and mechanical properties of polypropylene/titanium dioxide nanocomposite fibers. *Materials & Design*, 2012. vol. 37, pp. 537–542. DOI: 10.1016/j.matdes.2012.01.038.
10. Allen N. S., Edge M. Fundamentals of polymer degradation and stabilisation. Cham, Springer, 2020. 350 p. DOI: 10.1007/978-3-030-34515-0.
11. Ajayan P. M., Schadler L. S., Braun P. V. Nanocomposite science and technology. Weinheim, Wiley-VCH, 2003. 243 p. DOI: 10.1002/3527602127.
12. Kim J. Y., Park H. S., Kim S. H. Thermal conductivity enhancement in polymer nanocomposites with hybrid fillers. *Carbon*, 2007, vol. 45, no. 6, pp. 1331–1336. DOI: 10.1016/j.carbon.2007.01.007.
13. Zhou W., Qi S., Zhao H., Liu N. Thermally conductive silicone rubber reinforced with boron nitride particle. *Polymer Composites*, 2007, vol. 28, no. 1, pp. 23–28. DOI: 10.1002/pc.20259.
14. Pospíšil J., Nešpůrek S. Highlights in chemistry and physics of polymer stabilization. *Polymer Degradation and Stability*, 2000, vol. 70, no. 1, pp. 1–15. DOI: 10.1016/S0141-3910(00)00114-4.
15. Vishnevskaya T. A., Prokopchuk N. R. Influence of metal oxide nanoparticles on the mechanical properties of polyamide 6. *Polimernyye materialy i tekhnologii* [Polymer materials and technologies], 2025, vol. 11, no. 2, pp. 31–38. DOI: 10.32864/polymmattech-2025-11-2-31-38 (In Russian).
16. Trofimov M. Yu., Levkina N. L., Ustinova T. P., Tikhomirova E. I. Study of the influence of polytitanates introduced at the stage of polyamide 6 synthesis on its structure and properties. *Fundamental'nyye issledovaniya* [Fundamental research], 2013, no. 6 (part 5), pp. 1098–1101 (In Russian).

## Информация об авторах

**Вишневская Татьяна Анатольевна** – аспирант кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а,

220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: tatyana.vish.2020@mail.ru. Scopus ID: 57216981806. ORCID: 0009-0000-4056-4001.

**Прокопчук Николай Романович** – член-корреспондент НАН Беларуси, заслуженный деятель науки Республики Беларусь, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com. SPIN-код: 3126-7297. Scopus ID: 7005521371. ORCID: 0000-0001-7290-1199. ResearcherID: H-5302-2016.

### Information about the authors

**Vishnevskaya Tatiana Anatol'yevna** – PhD student, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tatyana.vish.2020@mail.ru. Scopus ID: 57216981806. ORCID: 0009-0000-4056-4001.

**Prokopchuk Nikolay Romanovich** – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Honored Scientist of the Republic of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com. SPIN code: 3126-7297. Scopus ID: 7005521371. ORCID: 0000-0001-7290-1199. ResearcherID: H-5302-2016.

*Поступила 05.12.2025*

УДК 678.686

**И. О. Лаптик, Н. Р. Прокопчук**  
Белорусский государственный технологический университет

## **ПОВЫШЕНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НАНОЧАСТИЦАМИ**

Полимерная композитная арматура на основе эпоксидных, ненасыщенных полиэфирных смол и различных волокнистых наполнителей все больше применяется взамен стальной, так как не подвержена коррозии во время эксплуатации. Долговечность композитной арматуры прогнозируется до 50 лет на основе кинетики снижения механических свойств. Методы повышения долговечности композитной арматуры системно не изучаются. В данной работе впервые исследовано влияние щелочной среды бетонной массы на понижение долговечности арматуры на основе эпоксидной смолы. Предложен и изучен способ возможного повышения долговечности данного вида арматуры введением в систему эпоксидного связующего наночастиц.

Наночастицы, имея на своей поверхности электрический заряд, физически взаимодействуют с оставшимися после отверждения в молекулах эпоксидной смолы полярными группами (эпоксидными, гидроксильными), усиливая тем самым межмолекулярные взаимодействия.

В результате наблюдалось замедление движений звеньев олигомерных молекул эпоксидной смолы, повышение потенциального барьера разрушения химических связей внутри макромолекул и рост долговечности в заданных условиях эксплуатации арматуры.

Оценку долговечности проводили экспресс-методом для изделий полимерных в строительстве согласно СТБ 1333.0-2002 «Метод определения долговечности по энергии активации термоокислительной деструкции полимерных материалов».

Полимерные материалы на основе эпоксидных смол широко применяются при создании различных устройств и конструкций. В частности, изоляция проводов имеет решающее значение в электромонтажных работах для обеспечения безопасности, предотвращения электрических неисправностей и повышения долговечности систем электропроводки. Среди различных методов изоляции проводов эпоксидная смола выделяется своими превосходными изоляционными свойствами и долговечностью.

Нами развивается гипотеза о решающей роли заряда поверхности наночастиц в формировании надмолекулярной структуры и свойств наномодифицированных полимерных композитов. В данной работе впервые представлены результаты влияния наночастиц различной природы на долговечность эпоксидной арматуры и электроизоляционных покрытий.

**Ключевые слова:** эпоксидная смола, отвердитель, пластификатор, наночастицы, долговечность.

**Для цитирования:** Лаптик И. О., Прокопчук Н. Р. Повышение долговечности эпоксидных композитов наночастицами // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, полимерное материаловедение. 2026. № 1 (301). С. 64–71.

DOI: 10.52065/2520-2669-2026-301-6.

**I. O. Laptik, N. R. Prokopchuk**  
Belarusian State Technological University

## **IMPROVING THE DURABILITY OF EPOXY COMPOSITES WITH NANOPARTICLES**

Polymer composite reinforcement based on epoxy, unsaturated polyester resins and various fibrous fillers is increasingly being used instead of steel, as it is not susceptible to corrosion during operation. The durability of composite reinforcement is predicted to be up to 50 years based on the kinetics of reduced mechanical properties. Methods for increasing the durability of composite reinforcement are not systematically studied. In this paper, for the first time, the effect of the alkaline environment of the concrete mass on reducing the durability of reinforcement based on epoxy resin is investigated. A method has been proposed and studied for possibly increasing the durability of this type of reinforcement by introducing an epoxy binder of nanoparticles into the system.

Nanoparticles, having an electric charge on their surface, physically interact with polar groups (epoxy, hydroxyl) remaining after curing in epoxy resin molecules, thereby enhancing intermolecular interactions.

As a result, there was a slowdown in the movements of the links of oligomeric epoxy resin molecules, an increase in the potential barrier to the destruction of chemical bonds inside macromolecules, and an increase in durability under specified operating conditions of the reinforcement. Durability assessment was carried out using the express method for polymer products in construction according to the STB 1333.0-2002 “Method for determining durability by the activation energy of thermooxidative degradation of polymer materials”.

Polymer materials based on epoxy resins are widely used in the creation of various devices and structures. In particular, wire insulation is crucial in electrical installation work to ensure safety, prevent electrical failures, and enhance the durability of electrical wiring systems. Among the various wire insulation methods, epoxy resin stands out for its excellent insulating properties and durability. We are developing a hypothesis about the crucial role of the nanoparticle surface charge in the formation of the supramolecular structure and properties of nanomodified polymer composites. This paper presents for the first time the results of the effect of nanoparticles of various nature on the durability of epoxy reinforcement and waterproofing coatings.

**Keywords:** epoxy resin, hardener, plasticizer, nanoparticles, durability.

**For citation:** Laptik I. O., Prokopchuk N. R. Improving the durability of epoxy composites with nanoparticles. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Polymer Materials Science*, 2026, no. 1 (301), pp. 64–71 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2026-301-6.

**Введение.** Эпоксидная смола (ЭС) – это полимерный материал, который при смешивании с отвердителем затвердевает в твердое, прочное покрытие или клей [1]. Он состоит из эпоксидных групп, которые при химической реакции с отвердителем образуют сшитую полимерную сеть. Эта сеть обеспечивает исключительную механическую прочность, химическую стойкость и электроизоляционные свойства. Эпоксидная смола обычно используется в различных областях, включая электроизоляцию, покрытия и клеи.

Несмотря на то, что композиты на основе эпоксидных смол давно и широко применяются на практике [2], их исследования до сих пор продолжаются. Они направлены на совершенствование процесса отверждения различными отвердителями [3, 4]; исследования влияния наполнителей на свойства композитов [5]; модификацию ЭС органическими соединениями; армирование ЭС неорганическими волокнами; оптимизацию полимерной матрицы эпоксидных композитов [6, 7]; разработку математической модели реакции отверждения эпоксидной смолы с отвердителем; изучение адгезии волокон в эпоксидной матрице [8]. Делаются обобщения в виде обзора основ и стратегии антикоррозионных покрытий на базе эпоксидных смол. Однако исследования системы эпоксидная смола – наночастицы на сегодняшний день единичные [9]. Это предопределило цель данной работы: развитие гипотезы о механизме улучшения наночастицами свойств эпоксидных композитов.

К преимуществам эпоксидной смолы относятся:

– электрическая изоляция. Эпоксидная смола обладает высокой диэлектрической прочностью, что делает ее отличным изолятором, предотвращающим утечку электрического тока или короткое замыкание;

– химическая устойчивость. Эпоксидная смола устойчива ко многим химическим веществам, включая кислоты, основания и растворители, что гарантирует сохранение своих изоляционных свойств в суровых условиях;

– механическая сила. Эпоксидная смола образует прочное, жесткое покрытие, которое защищает провода от физических повреждений и истирания;

– влагостойкость. После затвердевания эпоксидная смола становится непроницаемой для влаги, что снижает риск коррозии и электрических неисправностей, вызванных влажными условиями.

Изоляция проводов эпоксидной смолой – эффективный способ защиты электрических систем от повреждений и обеспечения надежной работы [10].

Долговечность композитов оценивали экспресс-методом по значениям энергии активации термоокислительной деструкции  $E_d$  [11]. Главным эксплуатационным фактором, действующим на электроизоляцию, является температура ее разогрева.

**Основная часть.** Физической основой наномодифицирования являются потенциальные возможности наночастиц с высокой поверхностной энергией образовывать ионные и координационные связи, ограничивающие подвижность звеньев и сегментов макромолекул, проявлять когезионные и адгезионные взаимодействия. Применение наноматериалов для улучшения свойств различных композиций – важнейшее направление развития современного материаловедения [12].

Для доказательства усиления наночастицами межмолекулярных взаимодействий в отвержденных композициях была исследована гель-фракция [13] полимерных образцов.

В результате научного эксперимента были определены: температура отверждения эпоксидных композиций – 180°C, время отверждения – 20 мин.

Характеристики наноматериалов НП ЗАО «Синта» АШ-А (ТУ РБ 100056180.003-2003 «Шихта алмазосодержащая»); УДА СП (ТУ РБ 28619110.001-95 «Алмаз ультрадисперсный синтетический») приведены в источнике [14]. Характеристики нанопорошка оксида цинка и диоксида титана (ООО «Томские нанопорошки») представлены в табл. 1.

В эпоксидные композиции дополнительно введены наночастицы  $TiO_2$  и АШ-А в количестве 0,01 мас. %. Для равномерного распределения наночастиц в объеме полимерной матрицы и предотвращения их агрегации и последующей агломерации готовили дисперсии наноматериалов в различных растворителях.

Методика введения наночастиц в эпоксидную смолу заключалась в предварительном диспергировании их в растворителе в ячейке ультразвуковой ванны BandelineSonorex в течение 30 мин с последующим смешением на протяжении 10 мин.

Изучение термических характеристик образцов покрытий на основе эпоксидных материалов проводили с использованием термоаналитической системы TGA/DSC1 «Mettler Toledo» (Швейцария) в определенном температурном интервале при скорости линейного повышения температуры 5°C/мин.

Таблица 1. Характеристики используемых наночастиц

Характеристика	ZnO (ТУ 24.45.30-001-80071161-2020)	TiO <sub>2</sub> (ТУ 1791-003-36280340-2008)
Химическое наименование	Порошок оксида цинка	Порошок оксида титана
Химическая формула	ZnO	TiO <sub>2</sub>
Фазовый состав	ZnO	Смесь фаз анатаз и рутил
Внешний вид и цвет	Однородный порошок без посторонних включений. Имеет широкое распределение частиц по размерам 40–90 нм. Цвет – белый	Индивидуальные частицы преимущественно сферической формы. Порошок имеет широкое распределение частиц по размерам 11–80 нм. Цвет – белый
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,10–0,25	0,5–2,0
Площадь удельной поверхности, м <sup>2</sup> /г	12–20	12,5

Методом Бройдо по данным динамической термогравиметрии рассчитывалась энергия активации термоокислительной деструкции  $E_d$ . Интервал деструкции макромолекул для каждого полимера устанавливался экспериментально по кривой дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ).

Анализ полученных результатов показал:

1) наномодифицирование композитов на основе эпоксидной смолы увеличивает содержание гель-фракции в них, замедляет водопоглощение и незначительно повышает параметр  $E_d$ ;

2) впервые произведена количественная оценка влияния щелочной среды бетона на снижение показателя  $E_d$ , что позволяет более точно рассчитать долговечность композитной арматуры в реальных условиях ее эксплуатации [15];

3) немодифицированные композиты в результате действия щелочной среды снижают потенциальный барьер разрушения с 97 до 87 кДж/моль, т. е. на 10 кДж/моль, а наномодифицированные композиты – с 99 до 93 кДж/моль, т. е. на 6 кДж/моль;

4) рассмотренное влияние щелочной среды на параметр  $E_d$  согласуется с ее влиянием на содержание гель-фракции в композитах. Немодифицированные композиты снижают гель-фракцию с 81 до 75%, т. е. на 6%, а наномодифицированные – с 98 до 91%, т. е. на 7%. Однако при этом общий уровень гель-фракции у наномодифицированных образцов остается существенно выше.

При эксплуатации стеновых конструкций на композитную арматуру действуют следующие факторы:

– механические нагрузки. Поскольку адгезия смолы к стеклонити высокая, образующийся после отверждения смолы композит имеет высокие прочностные характеристики на сжатие, изгиб, растяжение. Значение прочности стеклокомпозита на сжатие (основного вида нагружения арматуры) составляет 300 МПа. При коэффициенте запаса прочности, равном 1,5, максимально допустимая нагрузка на арматуру не превышает 200 МПа. Поскольку диаметр арматуры составляет 6 мм, то площадь его поперечного сечения равна  $(3,14 \cdot 36) / 4 = 28 \text{ мм}^2$ . На 1 мм<sup>2</sup> площади сечения действует внутреннее напряжение  $\sigma_{\text{вн}} = 200 / 28 = 7 \text{ МПа}$ . Структурно-чувствительный коэффициент  $\gamma$ , входящий в уравнение Журкова, имеет относительно низкое значение 2,5 кДж/(моль · МПа) для сшитых полимерных систем с плотной упаковкой макромолекул. Тогда понижение параметра  $E_d$  механическим напряжением  $\Delta E_{\text{мех}}$  составляет:  $\Delta E_{\text{мех}} = \sigma_{\text{вн}} \cdot \gamma = 7 \cdot 2,5 = 18 \text{ кДж/моль}$ ;

– химическая агрессивность окружающего бетона. Воздействие водной щелочной среды с достаточно высоким рН на связующее композитной арматуры составляет 10 кДж/моль, а у наномодифицированных образцов – 7 кДж/моль.

Средняя температура композита в весенне-осенний период в дневное время на солнечной стороне в стеновых панелях не будет превышать 40°C, а в ночное время – 20°C. Тогда среднесуточная температура составит 30°C. В зимний период стеклокомпозит арматуры прогревается не более чем на 15°C. Поэтому среднегодовая температура арматуры составит  $(30 + 15) / 2 = 22,5^\circ\text{C}$  в самых жестких условиях эксплуатации в Республике Беларусь. Для последующего расчета долговечности арматуры стеновых бетонных панелей принимается температура 23°C.

Расчетное значение энергии активации  $E_{\text{расч}}$ , определяющее долговечность композитной арматуры, составляет для немодифицированных образцов 69 кДж/моль (значение долговечности – 30 лет), а наномодифицированных образцов – 74 кДж/моль (значение долговечности – 59 лет).

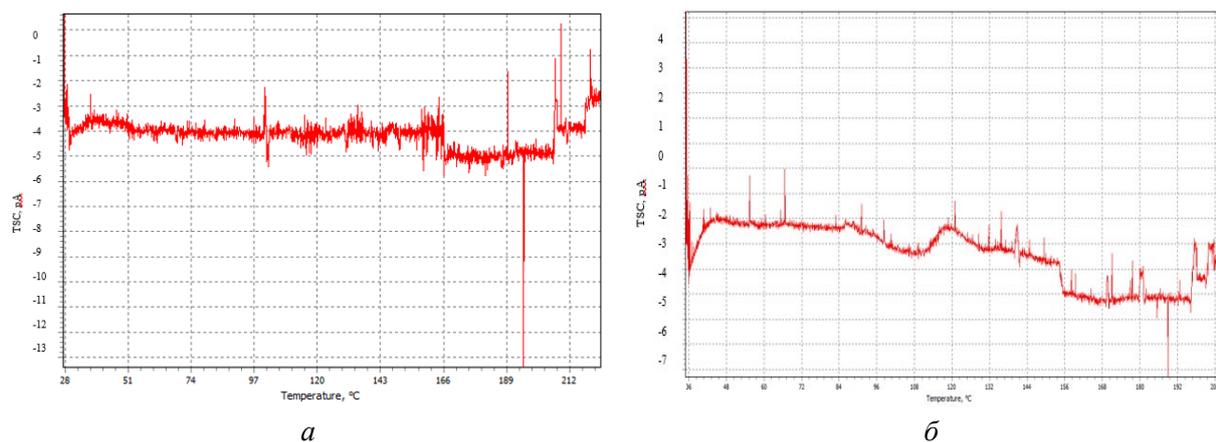
Таким образом, наномодифицированием композитной арматуры на основе эпоксидной смолы можно добиться увеличения долговечности в реальных условиях ее эксплуатации практически вдвое.

Определены значения термостимулированных токов (ТСТ) на поверхности наночастиц:  $\text{TiO}_2 = -4 \text{ пА}$ ;  $\text{ZnO} = -3,5 \text{ пА}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = -2,0 \text{ пА}$ ;  $\text{SiO}_2 = -1,0 \text{ пА}$ . ТСТ стабильны в интервале температур 20–200°C. Установлено увеличение гель-фракции (физического структурирования) антикоррозионных покрытий наночастицами в ряду:  $\text{TiO}_2 > \text{ZnO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ . Максимальные физические взаимодействия ван-дер-ваальсового типа образуются наночастицами при сверхмалых количествах (0,005–0,010 мас. %). С увеличением концентрации до 0,02 мас. % всех наночастиц гель-фракция, твердость, адгезия, прочность при ударе покрытий убывают, по-видимому, из-за уменьшения межмолекулярных взаимодействий за счет агрегации избыточных наночастиц. Наблюдается корреляция величин ТСТ на поверхности наночастиц, показателей гель-фракции и физико-механических свойств покрытий.

Химическая стойкость покрытий располагается в том же ряду:  $\text{TiO}_2 > \text{ZnO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$  и она достигает максимума при концентрации наночастиц 0,01 мас. %.

Поскольку при проведении ТСТ-анализа использовалась одна и та же навеска наночастиц, а частицы имели одинаковый размер и одинаковую площадь удельной поверхности, то величина ТСТ напрямую связана со значением электрического заряда на поверхности наночастиц. Следовательно, разница в значениях ТСТ обусловлена разницей электрического заряда на поверхности наночастиц.

На рисунке в качестве примера приведены температурные зависимости термостимулированных токов для частиц  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ .



Температурные зависимости термостимулированных токов для наночастиц:  
а –  $\text{TiO}_2$ ; б –  $\text{ZnO}$

Значения термостимулированных токов в пикоамперах на поверхности наночастиц, энергия активации термоокислительной деструкции и долговечность композитов при постоянно действующей температуре  $70^\circ\text{C}$  приведены в табл. 2.

Таблица 2. Долговечность наномодифицированных электроизоляционных покрытий при постоянно действующей температуре  $70^\circ\text{C}$

Номер образца	Наномодификатор, 0,01 мас. %	ТСТ, пА	$E_d$ , кДж/моль	$\tau_{70}$ , лет
1	–	–	105	12,5
2	$\text{SiO}_2$	1,0	107	14,6
3	$\text{Al}_2\text{O}_3$	2,0	109	17,2
4	$\text{ZnO}$	3,5	114	26,2
5	АШ-А	4,0	116	27,2
6	$\text{TiO}_2$	4,0	116	27,2
7	УДА СП	5,0	117	33,6

Анализ данных табл. 2 показывает, что существует четкая зависимость долговечности эпоксидного покрытия от заряда поверхности введенных в олигомер наночастиц.

Гель-фракция определяет плотность сшивки макромолекул эпоксидной смолы молекулами отвердителя. При высокой плотности сшивки (густой равномерной сетчатой структуре) композиты характеризуются повышенной устойчивостью в агрессивных средах. Наночастицы, введенные в композиции, создают дополнительные к химическим поперечным связям физические взаимодействия между полярными группами эпоксидной смолы и электрически заряженными поверхностями наночастиц. В результате гель-фракция увеличивается.

Долговечность электроизоляции при постоянно действующей температуре  $70^\circ\text{C}$  возрастает в ряду:  $\text{ЭП} < \text{ЭП} + \text{SiO}_2 < \text{ЭП} + \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{ЭП} + \text{ZnO} < \text{ЭП} + \text{TiO}_2 < \text{ЭП} + \text{АШ-А} < \text{ЭП} + \text{УДА СП}$ .

Эффект наномодифицирования весьма существенный. Рост долговечности электроизоляции достигает 2,7 раза при введении в эпоксидную смолу наночастиц УДА СП в сверхмалых количествах (0,01 мас. %).

Механизм усиливающего действия наночастиц заключается в следующем. Наночастицы, имея на своей поверхности нескомпенсированный электрический заряд, взаимодействуют со свободными гидроксильными или эпоксидными группами в молекулах эпоксидной смолы с образованием сил Ван-дер-Ваальса. Суммарные межмолекулярные взаимодействия при наномодифицировании существенно возрастают. Движение звеньев в молекулах эпоксидной смолы между узлами пространственной химической сетки замедляется. Потенциальный барьер разрыва химических связей внутри молекул эпоксидной смолы увеличивается, что подтверждено экспериментально: параметр  $E_d$  возрастает с 105 до 117 кДж/моль. Это приводит к увеличению долговечности покрытий.

**Заключение.** Наночастицы различной природы, добавляемые в эпоксидную смолу, существенно улучшают механические свойства полимерных композитов. Наиболее эффективными наноразмерными модификаторами, вводимыми в покрытия, являются наночастицы оксидов цветных металлов ( $TiO_2$  и  $ZnO$ ), а также наноматериалы НП ЗАО «Синта» (АШ-А и УДА СП).

Развита гипотеза о механизме усиления наночастицами устойчивости полимерных защитных покрытий к действию температурно-силовых полей и агрессивных сред.

### Список литературы

1. Ли Х., Невилле К. Эпоксидные смолы // Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская энциклопедия. 1971. Т. 3. С. 992–1001.
2. Марголин В. И., Мироненко И. Г., Иванов А. А. Развитие нанотехнологий на основе нанокompозитов. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2016. 190 с.
3. Свистков А. Л., Елисева А. Ю., Кондюрин А. В. Математическая модель реакции отверждения ЭД-20 с отвердителем ТЭАТ-1 // Вестник Пермского университета. Физика. 2019. № 1. С. 9–16.
4. Сызранцев В. В. Вариация свойств отвержденной эпоксидной смолы с наночастицами различных методов синтеза // Нанofизика и наноматериалы: сб. науч. тр. Междунар. симп., Санкт-Петербург, 23–24 нояб. 2022 г. СПб., 2022. С. 280–285.
5. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 401 с.
6. Улучшение механических свойств эпоксидных покрытий по металлу наночастицами разной природы / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Цветные металлы. 2023. № 8. С. 25–29.
7. Бормотов А. Н. Оптимизация полимерной матрицы эпоксидных композитов // Международный научно-исследовательский журнал. 2022. № 1. С. 28–34.
8. Влияние многократного отверждения на механические характеристики эпоксидной матрицы и ее адгезию к волокнам / П. М. Путилина [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. 2021. № 11. С. 12–19.
9. Прокопчук Н. Р., Клюев А. Ю., Лаптик И. О. Повышение устойчивости к механическим воздействиям и агрессивным средам эпоксидных покрытий наночастицами разной природы // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 1. С. 43–49.
10. Прокопчук Н. Р., Лаптик И. О. Роль энергетического состояния поверхности наночастиц в формировании структуры и свойств полимерных нанокompозитов // Полимерные материалы и технологии. 2025. № 3. С. 28–35.
11. Метод определения долговечности по энергии активации термоокислительной деструкции полимерных материалов. Изделия полимерные для строительства: СТБ 1333.0-2002. Минск: М-во архитектуры и строительства Респ. Беларусь, 2002. 8 с.

12. Ганзуленко О. У., Маскова М. С., Иванцова Н. Ю. Опыт применения наноразмерных покрытий в различных отраслях промышленности // *Нанofизика и наноматериалы: сб. науч. тр. Междунар. симп., Санкт-Петербург, 23–24 нояб. 2022 г. СПб., 2022. С. 87–92.*
13. Карякина М. И. *Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий.* М.: Химия, 1977. 240 с.
14. Улучшение свойств покрытий по металлу наноалмазными частицами / Н. Р. Прокопчук [и др.] // *Цветные металлы.* 2021. № 6. С. 55–58.
15. Методы определения характеристик стойкости к агрессивным средам. Арматура композитная полимерная для армирования бетонных конструкций: ГОСТ 32487–2013. М.: Межгосударственный стандарт, 2013. 7 с.

## References

1. Li H., Neville K. Epoxy resins. *Entsiklopediya polimerov* [Encyclopedia of polymers]: in 3 vol. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1971, vol. 3, pp. 992–1001 (In Russian).
2. Margolin V. I., Mironenko I. G., Ivanov A. A. *Razvitiye nanotekhnologiy na osnove nanokompozitov* [Development of nanotechnology based on nanocomposites]. St. Petersburg, Izdatel'stvo SPbGETU "LETI" Publ., 2016. 190 p. (In Russian).
3. Svistkov A. L., Eliseeva A. Yu., Kondyurin A. V. Mathematical model of the curing reaction of ED-20 with the hardener TEAT-1. *Vestnik Permskogo universiteta. Fizika* [Bulletin of the Perm University. Physics], 2019, no. 1, pp. 9–16 (In Russian).
4. Syzrantsev V. V. Variation of properties of cured epoxy resin with nanoparticles of different synthesis methods. *Nanofizika i nanomaterialy: sbornik nauchnykh trudov Mezhdunarodnogo simpoziuma* [Nanophysics and nanomaterials: collection of scientific papers of the International symposium]. St. Petersburg, 2022, pp. 280–285 (In Russian).
5. Pomogailo A. D., Rosenberg A. S., Uflyand N. E. *Nanochastitsy metallov v polimerakh* [Metal nanoparticles in polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 2000. 401 p. (In Russian).
6. Prokopchuk N. R., Syrkov A. G., Klyuev A. Y., Laptik I. O. Improvement of mechanical properties of epoxy coatings on metal with nanoparticles of different nature. *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 2023, no. 8, pp. 25–29 (In Russian).
7. Bormotov A. N. Optimization of the polymer matrix of epoxy composites. *Mezhdunarodnyy nauchno-issledovatel'skiy zhurnal* [International Research Journal], 2022, no. 1, pp. 28–34 (In Russian).
8. Putilina P. M., Pigareva V. A., Gorbatkina Yu. A., Gorbunova I. Yu., Ivanova-Mumzhiyeva V. G., Kerber M. L., Korokhin R. A., Solodilov V. I. Influence of multiple curing on the mechanical characteristics of the epoxy matrix and its adhesion to fibers. *Klei. Germetiki. Tekhnologii* [Adhesives. Sealants. Technologies], 2021, no. 11, pp. 12–19 (In Russian).
9. Prokopchuk N. R., Klyuev A. Yu., Laptik I. O. Increasing the resistance to mechanical influences and aggressive environments of epoxy coatings with nanoparticles of different nature. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geocology, 2024, no. 1, pp. 43–49 (In Russian).
10. Prokopchuk N. R., Laptik I. O. The role of the energy state of the nanoparticle surface in the formation of the structure and properties of polymer nanocomposites. *Polimernyye materialy i tekhnologii* [Polymer materials and technologies], 2025, no. 3, pp. 28–35 (In Russian).
11. STB 1333.0-2002. A method for determining durability based on the activation energy of thermo-oxidative degradation of polymer materials. Polymer products for construction. Minsk, Ministerstvo arkhitektury i stroitel'stva Respubliki Belarus' Publ., 2002. 8 p. (In Russian).
12. Ganzulenko O. Yu., Maskova M. S., Ivantsova N. Yu. Experience of nanosized coatings application in various industries. *Nanofizika i nanomaterialy: sbornik nauchnykh trudov Mezhdunarodnogo simpoziuma* [Nanophysics and nanomaterials: collection of scientific papers of the International symposium]. St. Petersburg, 2022, pp. 87–92 (In Russian).

13. Karyakina M. I. *Laboratornyy praktikum po ispytaniyu lakokrasochnykh materialov i pokrytiy* [Laboratory workshop on testing paint and varnish materials and coatings]. Moscow, Khimiya Publ., 1977. 240 p. (In Russian).

14. Prokopchuk N. R., Globa N. I., Laptik I. O., Syrkov A. G. Improving the properties of coatings on metal with nanodiamond particles. *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 2021, no. 6, pp. 55–58 (In Russian).

15. GOST 32487–2013. Methods for determining the characteristics of resistance to aggressive media. Composite polymer reinforcement for reinforcement of concrete structures. Moscow, Mezhdgosudarstvennyy standart Publ., 2013. 7 p. (In Russian).

### Информация об авторах

**Лаптик Инна Олеговна** – инженер кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: inna.laptik@yandex.ru.

**Прокопчук Николай Романович** – член-корреспондент НАН Беларуси, заслуженный деятель науки Республики Беларусь, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@mail.com. SPIN-код: 3126-7297. Scopus ID: 7005521371. ORCID: 0000-0001-7290-1199. ResearcherID: H-5302-2016.

### Information about the authors

**Laptik Inna Olegovna** – engineer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: inna.laptik@yandex.ru.

**Prokopchuk Nikolay Romanovich** – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Honored Scientist of the Republic of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@mail.com. SPIN code: 3126-7297. Scopus ID: 7005521371. ORCID: 0000-0001-7290-1199. ResearcherID: H-5302-2016.

*Поступила 08.12.2025*

УДК 621.643.02-036.742

**Н. Р. Прокопчук<sup>1</sup>, Л. А. Ленартович<sup>1</sup>, А. Т. Рудковский<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет<sup>2</sup>УП «Мингаз»

## ОСТАТОЧНЫЙ РЕСУРС РАБОТОСПОСОБНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ГАЗОВЫХ ТРУБ ПОДЗЕМНОГО ЗАЛЕГАНИЯ

В настоящее время обеспечение потребителей качественными теплоносителями является одной из важнейших задач промышленной безопасности страны. Для бесперебойной поставки горючих газов, а также водных ресурсов используют протяженную сеть трубопроводов, которая должна обеспечивать доставку транспортируемых сред в течение длительного срока. Материалы для изготовления труб прошли модернизацию от первоначально применяемых металлических труб, покрытых изоляционными материалами, до используемых в настоящее время полимерных труб. Металлические трубы обладают высокой механической прочностью, выдерживают повышенное внутреннее давление среды, однако имеют существенный недостаток – подвержены коррозии, которая вызывает повреждение поверхности трубы и со временем может привести к аварийным ситуациям. Полимерные трубы лишены этого недостатка, обладают меньшей плотностью, удобны в монтаже. Современные трубные марки характеризуются высокой кратковременной и длительной прочностью, высокой стойкостью к растрескиванию, высоким модулем упругости, хорошими технологическими свойствами. Такие материалы могут использоваться как для водопроводных, так и для газовых труб, выдерживая рабочее давление газовой среды до 12 атм. Однако полиэтиленовые трубы для газовых трубопроводов стали применяться только с начала 90-х гг. прошлого столетия. При этом многие из них эксплуатируются уже более 35 лет, постоянно испытывая наружное механическое воздействие грунта, внутреннее давление метана, а также воздействие сточных вод различного химического состава. Для своевременного мониторинга состояния газовых труб предлагается использовать неразрушающий метод оценки долговечности, который позволяет исключить необходимость остановки работы газотрубопровода. В статье рассмотрена расширенная методика расчета долговечности, а также приведены конкретные расчеты для полиэтиленовых труб с различным сроком эксплуатации.

**Ключевые слова:** долговечность, полиэтиленовая труба, экспресс-метод, газотрубопровод, срок эксплуатации.

**Для цитирования:** Прокопчук Н. Р., Ленартович Л. А., Рудковский А. Т. Остаточный ресурс работоспособности полиэтиленовых газовых труб подземного залегания // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, полимерное материаловедение. 2026. № 1 (301). С. 72–79. DOI: 10.52065/2520-2669-2026-301-7.

**N. R. Prokopchuk<sup>1</sup>, L. A. Lenartovich<sup>1</sup>, A. T. Rudkovsky<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Belarusian State Technological University<sup>2</sup>UE “Mingaz”

## RESIDUAL SERVICE LIFE OF UNDERGROUND POLYETHYLENE GAS PIPES

Providing consumers with high-quality heat transfer fluids is currently one of the most important industrial safety tasks in the country. Extensive pipeline networks are used to ensure the uninterrupted supply of flammable gases and water resources. These pipelines must ensure the long-term delivery of the transported media. Pipe materials have evolved from the original metal pipes coated with insulating materials to the polymer pipes currently used. Metal pipes offer high mechanical strength and can withstand high internal pressures. However, metal pipes have a significant drawback: they are susceptible to corrosion. Corrosion processes damage the pipe surface and can lead to emergency situations. Polymer pipes eliminate this drawback, have a lower density, and are easy to install. Modern pipe grades are characterized by high short-term and long-term strength, high crack resistance, a high modulus of elasticity, and good process properties. These materials can be used for both water and gas pipes, withstanding operating pressures of up to 12 atm. However, polyethylene pipes for gas pipelines only began to be used in the early 1990s.

Many of these pipes have been in service for over 35 years. These pipes are constantly exposed to external mechanical stress from soil, internal methane pressure, and wastewater of varying chemical compositions. A non-destructive durability assessment method is proposed for timely monitoring of gas pipelines. This method eliminates the need to shut down the gas pipeline. This article presents a generalized durability calculation method and provides specific calculations for polyethylene pipes with varying service life.

**Keywords:** durability, polyethylene pipe, express method, gas pipeline, service life.

**For citation:** Prokopchuk N. R., Lenartovich L. A., Rudkovsky A. T. Residual service life of underground polyethylene gas pipes. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Polymer Materials Science*, 2026, no. 1 (301), pp. 72–79 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2026-301-7.

**Введение.** Исследования в области обеспечения безопасности полимерных трубопроводов, их устойчивости к воздействию химических реагентов, топлив, масел, газовой среды, повышенной температуры являются в настоящее время весьма актуальными [1–9]. В Республике Беларусь не существует независимой оценки долговечности полиэтиленовых газопроводных труб, в отличие от труб систем водоснабжения и канализации (СТБ 1333.0-2002 [10] и СТБ 1333.2-2002 [11]). В Российской Федерации срок эксплуатации газопроводов определяется при их проектировании и установлен не менее 50 лет (ГОСТ Р 50838–2009 [12]).

В нашей стране контроль качества труб, поступающих от заводов-изготовителей, осуществляется только по соответствию диаметра и толщины труб согласно сопроводительной документации и отсутствию их овальности, механических дефектов на поверхности труб. Вместе с тем качество полиэтиленов, их марка не устанавливаются. Полимерный материал может сильно отличаться (сильно влиять на долговечность труб при их эксплуатации) по молекулярной массе и молекулярно-массовому распределению, по количеству используемого вторичного сырья при экструзии труб и др. Кроме того, подземные газопроводы монтируются из полиэтиленовых труб с начала 90-х гг. XX в., т. е. более 35 лет (взамен стальных с битумным антикоррозионным покрытием, эксплуатируемых с начала 60-х гг.). За время эксплуатации полиэтиленовые трубы существенно состарились, а насколько, неизвестно. Во время старения полиэтилен теряет свою молекулярную массу и пластичность. В трубах появляются микротрещины, которые могут перерасти в трещины за неопределенное время. Трубы теряют свою герметичность, газ выходит из газопровода. Это может привести к экономическим затратам, экологическим последствиям и даже аварийным ситуациям. Поэтому правильная и своевременная оценка долговечности (остаточного ресурса работоспособности) весьма актуальна.

**Основная часть.** Существует хорошо зарекомендовавший себя за два десятилетия экспресс-метод определения долговечности по энергии активации термоокислительной деструкции полимерных материалов [10, 11]. Метод определения долговечности полимерных материалов основан на взаимосвязи между долговечностью и значением энергии активации, определяемой качеством материала и уменьшающейся под воздействием эксплуатационных факторов. Ранее, например, при оценке долговечности полимерных труб для инженерно-технических систем определялось значение  $E_d$  на материалах из новых, не бывших в эксплуатации труб. Эксплуатационные факторы (температура и давление перемещаемой среды) были жестко зафиксированы соответствующими нормативными документами. Это позволяло оценивать снижение параметра  $E_d$  эксплуатационными факторами на величину  $\Delta E_{\text{экс.ф.}}$ . В уравнении долговечности использовалась величина  $\Delta E_{\text{расч}} = E_d - \Delta E_{\text{экс.ф.}}$ . В результате расчетов получались реальные значения долговечности, подтверждаемые на практике.

Однако при использовании полиэтиленовых газовых труб подземного залегания возникает ряд важных эксплуатационных факторов, влияние которых должно быть учтено. Температура на поверхности трубы может отличаться в различных местах пролегания газотрубопровода и зависит от района, глубины залегания и погодных-климатических особенностей местности. Очевидно, что температура газа внутри полиэтиленовых труб в течение десятков лет в разных районах Республики Беларусь также не может быть постоянной. Механические напряжения, зависящие от глубины залегания труб, их диаметра и плотности

грунта, также разные, трудно учитываемые. Еще необходимо принимать во внимание воздействие на полимерные трубы грунтовых вод, которые могут иметь различные рН, содержание солей, примесей и т. п.

Целью данной работы является оценка долговечности (остаточного ресурса работоспособности) образцов полиэтиленовых труб с различным сроком их эксплуатации в различных районах нашей страны. Объектами исследования выступали полиэтиленовые трубы, введенные в эксплуатацию в 1993, 1999, 2007, 2011, 2017 и 2019 гг., и труба, не бывшая в эксплуатации.

Долговечность материалов труб оценивали экспресс-методом, разработанным ранее [9, 11] для полимерных систем водоснабжения и отопления.

Значение энергии активации термоокислительной деструкции  $E_d$  материалов труб рассчитывали методом Бройдо по данным динамической термогравиметрии (СТБ 1333.0-2002, Приложение В). Термический анализ выполняли на приборе фирмы Mettler Toledo (Швейцария) модуль TGA/DSC 1HT/1600 31 9 DTA. Интервал температур 20–500°C. Среда – воздух. Скорость линейного подъема температуры 5 град/мин. Масса навески образцов 15 мг.

Уравнение долговечности для ПЭВП (марка полиэтилена установлена по температуре плавления), согласно СТБ 1333.2-2002, имеет вид ( $\tau_{T_3}$ , лет):

$$\tau_{T_3} = \frac{10^{-0,1167 \cdot E_{\text{расч}} - 0,936} \cdot e^{E_{\text{расч}}/R \cdot T}}{365}, \quad (1)$$

где  $T_3$  – температура эксплуатации изделия, °C;  $E_{\text{расч}}$  – расчетная энергия активации, определяющая долговечность, кДж/моль.

$E_{\text{расч}}$  будет ниже  $E_d$  за счет действия на изделие эксплуатационных факторов  $\Delta E_{\text{экс.ф}}$ :  $E_{\text{расч}} = E_d - \Delta E_{\text{экс.ф}}$ .

Эксплуатационными факторами, действующими на полимерные трубы в системах подземного газоснабжения, являются: температура (определяемая температурой грунта снаружи и температурой метана внутри); механические напряжения в стенке трубы (зависят от давления газа в трубе, давления массы грунта высотой 1,6 м, давления массы самой трубы); агрессивные среды (газ внутри трубы и солевые водные растворы снаружи трубы); действие жидкой среды (эффект Ребиндера, СТБ 1333.2-2002).

Механические напряжения в стенке трубы, вызванные давлением газа, рассчитываются по формуле Кесселя:

$$\sigma_{\text{ст}} = \frac{P_n \cdot (d_n - \delta_{\text{ст}})}{2 \cdot \delta_{\text{ст}}} \cdot K_3, \quad (2)$$

где  $P_n$  – номинальное давление в трубе, МПа;  $d_n$  – наружный диаметр трубы, мм;  $\delta_{\text{ст}}$  – толщина стенки трубы, мм;  $K_3$  – коэффициент запаса прочности материала трубы.

Согласно ГОСТ Р 50838–2009, допустимое давление в трубах из полиэтилена для эксплуатации при температуре 20°C и сроке службы 50 лет (максимальное рабочее давление МОР) может быть 0,3 или 0,4 МПа. Допуская максимально жесткие условия, полагаем в дальнейших расчетах  $P_n = 0,4$  МПа. Коэффициент запаса прочности  $K_3$  принимается по табл. 1.5 [13] в зависимости от значения  $SDR = d_n / \delta_{\text{ст}}$  и составляет от 3 до 5.

Понижение параметра  $E_d$  механическим напряжением в стенке на величину  $\Delta E_{\text{мех}}$  определяется по формуле:  $\Delta E_{\text{мех}} = \sigma_{\text{ст}} \cdot \gamma$ , где  $\gamma$  – структурно-чувствительный коэффициент, равный 1,6 кДж/(моль · МПа) согласно СТБ 1333.2-2002 для ПЭВП.

Для трубы диаметром 63 мм и с толщиной стенки 6 мм:

$$\sigma_{\text{ст}} = \frac{0,4 \cdot (63 - 6)}{2 \cdot 6} \cdot 5 = 10 \text{ МПа}. \quad (3)$$

Тогда  $\Delta E_{\text{мех}1} = 1,6 \cdot 10 = 16$  кДж/моль.

Давление массы грунта высотой 1,6 м при средней плотности грунта  $2,8 \text{ г/см}^3$  не достигает 1,8 МПа, а значение  $\Delta E_{\text{мех}2} = 1,6 \cdot 1,8 = 2,88 \sim 3,0$  кДж/моль.

Давление массы трубы по линии касания ее в траншее ( $\Delta E_{\text{мех}3}$ ) не превышает 1 кДж/моль.

Суммарное механическое воздействие составляет  $\Delta E_{\text{сум}} = \Delta E_{\text{мех}1} + \Delta E_{\text{мех}2} + \Delta E_{\text{мех}3} = 16 + 3 + 1 = 20$  кДж/моль.

ПЭВП устойчив к действию воды и растворам солей, особенно при температурах ниже  $20^\circ\text{C}$ , его оценка в баллах самая высокая – 5. Действие агрессивной среды усиливается в механически напряженных полимерных материалах. Среда расклинивает микротрещины или микродефекты на поверхности материала, ускоряет его деструкцию [14]. ПЭВП считается стойким к природному газу, содержащему 90% метана [15]. Поэтому газообразный метан может подвергать стенку ПЭВП трубы эрозии, диффундируя на небольшую долю ее толщины. Хотя ПЭВП – химически стойкий полимер, за долгие годы эксплуатации трубы значение  $\Delta E_{\text{хим.газ}}$  может достичь значительной величины (около 20 кДж/моль). Солевые водные растворы, действуя на трубу снаружи, также постепенно разрушают ее стенки, однако процесс протекает замедленно при температуре  $+10^\circ\text{C}$ , и даже за долгие годы эксплуатации трубы значение  $\Delta E_{\text{хим.вода}}$ , вероятно, не превысит 9 кДж/моль. Суммарное действие агрессивных сред на ПЭВП не достигнет 29 кДж/моль и равно  $\Delta E_{\text{хим.сум}} = \Delta E_{\text{хим.газ}} + \Delta E_{\text{хим.вода}}$ .

Значение  $\Delta E_{\text{м.вз(сум)}}$  складывается из уменьшения значения параметра  $E_d$  при постоянном воздействии на материал воды (эффект Ребиндера)  $\Delta E_{\text{м.вз(вода)}}$  и газа  $\Delta E_{\text{м.вз(газ)}}$ , тогда  $\Delta E_{\text{м.вз(сум)}} = 3 + 7 = 10$  кДж/моль в соответствии с СТБ 1333.2-2002.

Максимальное воздействие эксплуатационных факторов, действующих вначале эксплуатации труб, будет составлять:  $20 + 29 + 10 = 59$  кДж/моль. С увеличением времени эксплуатации труб (старения ПЭВП) величина  $\Delta E_{\text{экс.ф}}$  будет медленно снижаться.

Пример расчета долговечности трубы, введенной в эксплуатацию 19.08.1999, при температуре  $+10^\circ\text{C}$  (установлена УП «Мингаз»), если известны  $E_d = 136$  кДж/моль,  $\Delta E_{\text{экс.ф}} = 57$  кДж/моль, приведен ниже:

$$E_{\text{расч}} = E_d - \Delta E_{\text{экс.ф}} = 136 - 57 = 79 \text{ кДж/моль}; \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \tau_{10^\circ\text{C}} &= \frac{10^{-0,1167 \cdot 79 - 0,936} \cdot e^{79/2,352}}{365} = \\ &= \frac{10^{-10,16} \cdot 3,9 \cdot 10^{14}}{365} = 74 \text{ года}. \end{aligned} \quad (5)$$

Результаты расчетов для 7 образцов труб сведены в таблицу.

#### Зависимость долговечности труб от сроков их эксплуатации

Дата ввода в эксплуатацию	Срок эксплуатации, лет	$E_d$ , кДж/моль	$\Delta E_{\text{экс.ф}}$ , кДж/моль	$E_{\text{расч}}$ , кДж/моль	$\tau_{10^\circ\text{C}}$ , лет
08.12.1993	30	134	56	78	63
19.08.1999	24	136	57	79	74
30.12.2007	16	137	58	79	74
04.03.2011	12	138	58	80	87
29.12.2017	6	140	59	81	100
19.09.2019	4	140	59	81	100
Новая труба	0	141	59	82	117

Анализ данных таблицы показывает, что наблюдается хорошее соответствие между долговечностью  $\tau_{10^\circ\text{C}}$  и реальным сроком эксплуатации труб. Сумма времен (долговечность  $\tau_{10^\circ\text{C}}$

плюс время эксплуатации труб) колеблется около значения 100 лет, т. е. долговечность исходных, не бывших в эксплуатации труб в среднем составляет 100 лет. Колебания этой суммы времен примерно на 10% связаны, вероятно, с разным качеством труб ПЭ-80 и ПЭ-100, выпускаемых разными заводами-производителями.

В дальнейшем исследования были направлены на сравнение результатов долговечности для полиэтиленовой трубы, которая эксплуатировалась с 1989 г., и той же трубы, не подверженной эксплуатации. Нами было установлено, что температура плавления материала исходной трубы, не подверженной воздействию эксплуатационных факторов, составляет 127°C. Это значение температуры плавления указывает на то, что материал трубы является полиэтиленом высокой плотности (ПЭ-100 или ПЭ-80). Материал трубы, бывшей в эксплуатации, плавится при более высоких температурах: 131°C (наружная часть) и 134°C (внутренняя часть). Рост температуры плавления частично состаренной трубы может быть обусловлен редкой межцепной сшивкой макромолекул аморфной фазы полиэтилена (за счет рекомбинации образовавшихся макрорадикалов при термоокислительной деструкции макромолекул). Эти межмолекулярные связи «укрепляют» части макромолекул, входящих в кристаллы, так как размеры макромолекул много больше размеров кристаллитов, и макромолекулы проходят из одного кристалла в другой через аморфную фазу (проходные макромолекулы). В результате для разрушения межмолекулярных связей в кристаллах (их плавления) требуется большая тепловая энергия, и температура плавления ПЭВП возрастает.

Установленный рост температуры частично состаренного ПЭВП коррелирует со снижением показателя текучести расплава (ПТР): 0,43 (труба исходная), 0,40 (наружная часть бывшей в эксплуатации трубы), 0,37 (внутренняя часть бывшей в эксплуатации трубы), что также можно объяснить образованием редких межцепных связей в макромолекулах, образованных из-за частичной деструкции аморфной части полимера.

Полученные значения долговечности для исходной трубы составляют 99 лет, для внутренней поверхности эксплуатируемой трубы – 58 лет и для внешней поверхности эксплуатируемой трубы – 78 лет. Долговечность внутренних слоев полимерной трубы, бывшей в эксплуатации, меньше, чем наружных, что обусловлено более агрессивным действием метана по сравнению с водой, действующей снаружи на трубу. Анализ полученных значений показывает, что наблюдается хорошее соответствие между долговечностью  $t_{10^{\circ}\text{C}}$  и реальным сроком эксплуатации труб.

**Заключение.** Таким образом, предложенный метод оценки долговечности полимерных труб может быть использован для расчета долговечности газотрубопроводов подземного залегания. Представляет интерес проведение дальнейших исследований для изучения остаточного ресурса работоспособности полимерных труб, эксплуатируемых в различных регионах Республики Беларусь. Для корректировки методики расчета, учитывающей особенности эксплуатации полимерных труб, необходимо провести комплексные определения на большом массиве образцов, отличающихся не только сроком ввода в эксплуатацию, но и климатическими особенностями местности залегания (тип почвы, pH почвы, состав грунтовых вод, температура в течение года), уровнем залегания трубы в почве, давлением метана в трубе. Данные исследования являются целью последующих работ.

### Список литературы

1. Clinton M., Rowe R. K. Long-term durability of two HDPE geomembranes formulated with polyethylene of raised temperature resistance (PE-RT) // *Geotextiles and Geomembranes*. 2023. Vol. 52, issue 3. P. 304–318. DOI: 10.1016/j.geotextmem.2023.11.003.
2. Ageing study of different types of long-term pressure tested PE pipes by IR-microscopy / M. Raquel [et al.] // *Polymer*. 2015. Vol. 61. P. 131–139. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.01.06.

3. Świetlik J., Magnucka M. Aging of drinking water transmission pipes during long-term operation as a potential source of nano- and microplastics // *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 2024. Vol. 263. P. 114467. DOI: 10.1016/j.ijheh.2024.114467.
4. A new experimental approach to chemical ageing in materials and piping for drinking water infrastructure exposed to chlorine dioxide / M. Sgroi [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. 2025. Vol. 500. P. 140437. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2025.140437.
5. Investigating the time- and spacedependent mechanical, physical and chemical properties of aged polyethylene gas pipes using nanoindentation tests / Sixi Zha [et al.] // *Journal of Materials Research and Technology*. 2023. Vol. 24. P. 3383–3398. DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.04.004.
6. Characteristics of environmental stress cracking of PE-HD induced by biodiesel and diesel fuels / M. Schilling [et al.] // *Polymer Testing*. 2024. Vol. 138. P. 108547. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2024.108547.
7. A comprehensive review of influential factors and predictive techniques of time to failure for sewer pipes / J. Yang [et al.] // *Tunnelling and Underground Space Technology*. 2024. Vol. 157. P. 106357. DOI: 10.1016/j.tust.2024.106357.
8. Sixi Zha, Hui-Qing Lan, Hui Huang. Review on lifetime predictions of polyethylene pipes: Limitations and trends // *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. 2022. Vol. 198. P. 104663. DOI: 10.1016/j.ijpvp.2022.104663.
9. Dongjin Du, Pranav Karve, Sankaran Mahadevan. Calibration, validation, and selection of hydrostatic testing-based remaining useful life prediction models for polyethylene pipes // *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. 2024. Vol. 207. P. 105108. DOI: 10.1016/j.ijpvp.2023.105108.
10. Изделия полимерные для строительства. Метод определения долговечности по энергии активации термоокислительной деструкции полимерных материалов: СТБ 1333.0-2002. Минск: М-во архитектуры и строительства Респ. Беларусь, 2003. 16 с.
11. Изделия полимерные для строительства. Метод определения долговечности труб полимерных для инженерно-технических систем: СТБ 1333.2-2002. Минск: М-во архитектуры и строительства Респ. Беларусь, 2003. 16 с.
12. Трубы из полиэтилена для газопроводов. Технические условия: ГОСТ Р 50838–2009. М.: Стандартиформ, 2012. 60 с.
13. Проектирование и монтаж трубопроводов из полиэтилена. Инструкция. URL: <https://vesco59.ru/upload/iblock/e3b/e3b81b7cb83293e16b558a0bd7eb5da3.pdf?ysclid=mkpl6wxcdr757456214> (дата обращения: 10.01.2026).
14. Воробьева Г. Я. Химическая стойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1981. 296 с.
15. Химическая стойкость полимеров. URL: [http://agrigaz.ru/useruploads/files/chemical\\_resistance\\_of\\_polymers.pdf](http://agrigaz.ru/useruploads/files/chemical_resistance_of_polymers.pdf) (дата обращения: 12.01.2026).

## References

1. Clinton M., Rowe R. K. Long-term durability of two HDPE geomembranes formulated with polyethylene of raised temperature resistance (PE-RT). *Geotextiles and Geomembranes*, 2023, vol. 52, issue 3, pp. 304–318. DOI: 10.1016/j.geotextmem.2023.11.003.
2. Raquel M., Rode K., Schuster T., Geertz G., Malz F., Sanoria A., Oehler H., Brüll R., Wenzel M., Engelsing K., Bastian M., Brendlé E. Ageing study of different types of long-term pressure tested PE pipes by IR-microscopy. *Polymer*, 2015, vol. 61, p. 131–139. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.01.06.
3. Świetlik J., Magnucka M. Aging of drinking water transmission pipes during long-term operation as a potential source of nano- and microplastics. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2024, vol. 263, p. 114467. DOI: 10.1016/j.ijheh.2024.114467.

4. Sgroi M., Lancioni N., Parlapiano M., Giorgi L., Fusi V., Mattioli M., Darvini G., Soldini L., Eusebi A. L., Fatone F. A new experimental approach to chemical ageing in materials and piping for drinking water infrastructure exposed to chlorine dioxide. *Journal of Hazardous Materials*, 2025, vol. 500, p. 140437. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2025.140437.
5. Sixi Zha, Hui-Qing Lan, Nan Lin, Yueming Liu, Tao Meng. Investigating the time- and space-dependent mechanical, physical and chemical properties of aged polyethylene gas pipes using nanoindentation tests. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, vol. 24, p. 3383–3398. DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.04.004.
6. Schilling M., Marschall N., Niebergall U., Wachtendorf V., Böhning M. Characteristics of environmental stress cracking of PE-HD induced by biodiesel and diesel fuels. *Polymer Testing*, 2024, vol. 138, p. 108547. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2024.108547.
7. Yang J., Zayed T., Arimiyaw D., Xiao R. A comprehensive review of influential factors and predictive techniques of time to failure for sewer pipes. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 2024, vol. 157, p. 106357. DOI: 10.1016/j.tust.2024.106357.
8. Sixi Zha, Hui-Qing Lan, Hui Huang. Review on lifetime predictions of polyethylene pipes: Limitations and trends. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 2022, vol. 198, p. 104663. DOI: 10.1016/j.ijpvp.2022.104663.
9. Dongjin Du, Pranav Karve, Sankaran Mahadevan. Calibration, validation, and selection of hydrostatic testing-based remaining useful life prediction models for polyethylene pipes. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 2024, vol. 207, p. 105108. DOI: 10.1016/j.ijpvp.2023.105108.
10. STB 1333.0-2002. Polymer products for construction. Method for determining durability based on the activation energy of thermo-oxidative destruction of polymer materials. Minsk, Ministerstvo arkhitektury i stroitel'stva Respubliki Belarus' Publ., 2003. 16 p. (In Russian).
11. STB 1333.2-2002. Polymer products for construction. Method for determining the durability of polymer pipes for engineering systems. Minsk, Ministerstvo arkhitektury i stroitel'stva Respubliki Belarus' Publ., 2003. 16 p. (In Russian).
12. GOST R 50838–2009. Polyethylene pipes for gas pipelines. Technical conditions. Moscow, Standartinform Publ., 2012. 60 p. (In Russian).
13. Design and installation of polyethylene pipelines. Instructions. Available at: [https://vesco59.ru/upload/iblock/e3b/e3b81b7cb83293e16b558a0bd7eb5da3.pdf?ysclid=mkpl6wxcdr\\_757456214](https://vesco59.ru/upload/iblock/e3b/e3b81b7cb83293e16b558a0bd7eb5da3.pdf?ysclid=mkpl6wxcdr_757456214) (accessed 10.01.2026) (In Russian).
14. Vorob'eva G. Ya. *Khimicheskaya stoykost' polimernykh materialov* [Chemical resistance of polymer materials]. Moscow, Khimiya Publ., 1981. 296 p. (In Russian).
15. Chemical resistance of polymers. Available at: [http://agrغاز.ru/useruploads/files/chemical\\_resistance\\_of\\_polymers.pdf](http://agrغاز.ru/useruploads/files/chemical_resistance_of_polymers.pdf) (accessed 12.01.2026) (In Russian).

### Информация об авторах

**Прокопчук Николай Романович** – член-корреспондент НАН Беларуси, заслуженный деятель науки Республики Беларусь, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com. SPIN-код: 3126-7297. Scopus ID: 7005521371. ORCID: 0000-0001-7290-1199. ResearcherID: ABA-5557-2020.

**Ленартович Лилия Алексеевна** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: lenartovich@belstu.by. SPIN-код: 7184-4473. Scopus ID: 57203741487. ORCID: 0000-0001-7876-9184. ResearcherID: H-5796-2016.

**Рудковский Александр Тадеушевич** – начальник службы неразрушающего контроля измерений и технической диагностики. УП «Мингаз» (ул. Ботаническая, 11/1, 220037, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: snk@mingas.by.

**Information about the authors**

**Prokopchuk Nikolay Romanovich** – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Honored Scientist of the Republic of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com. SPIN code: 3126-7297. Scopus ID: 7005521371. ORCID: 0000-0001-7290-1199. ResearcherID: ABA-5557-2020.

**Lenartovich Liliya Alekseevna** – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lenartovich@belstu.by. SPIN code: 7184-4473. Scopus ID: 57203741487. ORCID: 0000-0001-7876-9184. ResearcherID: H-5796-2016.

**Rudkovsky Aleksandr Tadeushevich** – Head of the Non-Destructive Measurement and Technical Diagnostics Service. UE “Mingaz” (11/1 Botanicheskaya str., 220037, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: snk@mingas.by.

*Поступила 22.01.2026*

УДК 678.046

**К. В. Вишнеvский<sup>1</sup>, Ж. С. Шашок<sup>1</sup>, Цзинь Хуэй Лэ<sup>2</sup>, У Я Донг<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет<sup>2</sup>Вэньчжоуский университет (Китайская Народная Республика)

## ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛМЕТИЛСИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА

В данной статье представлены результаты исследования, направленного на определение влияния состава многокомпонентной каталитической вулканизирующей системы на реологические, физико-механические и динамические свойства вулканизатов и оптимизацию ее состава на базе эластомерной композиции на основе поливинилметилсилоксанового каучука. Основной задачей являлась оптимизация многокомпонентной каталитической вулканизирующей системы, включающей сшивающий агент (A1), платиновый катализатор (A2) и ингибитор (A0), для получения материала, работающего в условиях знакопеременных нагрузок в контакте с пищевыми продуктами. Методология исследования базировалась на принципах математического планирования эксперимента и регрессионного анализа. Были установлены количественные зависимости ключевых характеристик – времени начала вулканизации ( $t_{S2}$ ), разницы между максимальным и минимальным крутящими моментами ( $\Delta M$ ), характеризующей плотность сшивки пространственной сетки резин, и динамической выносливости (DE) – от концентрации компонентов системы. Анализ показал доминирующее влияние катализатора (A2) на скорость процесса и плотность сетки вулканизатов, в то время как ингибитор (A0) эффективно регулировал технологическое время переработки и скорость протекания реакции. В результате оптимизации был определен состав, обеспечивающий баланс технологичности и высоких эксплуатационных свойств: A1 = 60%, A0 = 40%, A2 = 80%. В ходе проведенных исследований были экспериментально подтверждены прогнозируемые свойства для данного состава. Так, время начала вулканизации составило 2,15 мин,  $\Delta M = 27,23$  дН · м, а усталостная выносливость – 195,8 тыс. циклов. Дополнительно экспериментально доказано положительное влияние процесса термостатирования на твердость и динамическую выносливость вулканизатов.

**Ключевые слова:** эластомерная композиция, поливинилметилсилоксановый каучук, вулканизирующая система, пероксидная вулканизация, оптимизация, математическое моделирование.

**Для цитирования:** Вишнеvский К. В., Шашок Ж. С., Цзинь Хуэй Лэ, У Я Донг. Оптимизация составов эластомерных композиций на основе поливинилметилсилоксанового каучука // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, полимерное материаловедение. 2026. № 1 (301). С. 80–91.

DOI: 10.52065/2520-2669-2026-301-8.

**K. V. Vishnevskii<sup>1</sup>, Zh. S. Shashok<sup>1</sup>, Jin Huile<sup>2</sup>, Wu Yadong<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Belarusian State Technological University<sup>2</sup>Wenzhou University (People's Republic of China)

## OPTIMIZATION OF FORMULATION ELASTOMERIC COMPOSITIONS BASED ON POLYVINYL METHYLSILOXANE RUBBER

This article presents the results of a study focused on determining the influence of the composition of a multicomponent catalytic vulcanization system on the rheological, physico-mechanical, and dynamic properties of vulcanizates, and on optimizing its formulation for an elastomeric composition based on poly(vinylmethylsiloxane) rubber. The primary objective was to optimize the multicomponent catalytic system, comprising a cross-linking agent (A1), a platinum catalyst (A2), and an inhibitor (A0), to develop a material capable of operating under dynamic loading conditions in contact with food products. The research methodology was based on the principles of mathematical experiment design and regression analysis. Quantitative relationships were established between the concentration of the system components and key characteristics: scorch time ( $t_{S2}$ ), the difference between maximum and minimum torque ( $\Delta M$ ) – indicative of cross-link density – and dynamic endurance (DE). The analysis revealed the dominant influence of the catalyst (A2) on the process rate and vulcanizate network density, while the inhibitor (A0) effectively

regulated the processing safety window and reaction rate. As a result of the optimization, a composition ensuring a balance of processability and high performance properties was determined: A1 = 60%, A0 = 40%, A2 = 80%. The predicted properties for this composition were experimentally confirmed: a scorch time of 2.15 min,  $\Delta M = 27.23 \text{ dN} \cdot \text{m}$ , and a fatigue endurance of 195.8 thousand cycles. Furthermore, a positive influence of the post-cure (thermostating) process on the hardness and dynamic endurance of the vulcanizates was experimentally demonstrated.

**Keywords:** elastomeric composition, polyvinylmethylsiloxane rubber, vulcanizing system, peroxide vulcanization, optimization, mathematical modeling.

**For citation:** Vishnevskii K. V., Shashok Zh. S., Jin Huile, Wu Yadong. Optimization of formulation elastomeric compositions based on polyvinylmethylsiloxane rubber. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Polymer Materials Science*, 2026, no. 1 (301), pp. 80–91 (In Russian). DOI: 10.52065/2520-2669-2026-301-8.

**Введение.** Разработка и оптимизация составов эластомерных композиций на основе силоксановых каучуков представляют собой важную задачу в области создания материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами. В настоящее время широко применяются несколько типов полисилоксановых каучуков: фторсилоксановые каучуки (обладают повышенной стойкостью к топливам и маслам, однако имеют высокую стоимость), фенилсилоксановые каучуки (отличаются улучшенной стойкостью к радиации и низким температурам) и метилвинилсилоксановые каучуки (наиболее распространенный тип, широко используемый в производстве уплотнений, прокладок и других изделий общего назначения) [1, 2]. Последний тип полимера получил большое распространение благодаря своей способности работать в широком интервале температур (от  $-60$  до  $+250^\circ\text{C}$ ) и устойчивости к воздействию окружающей среды, что обеспечивает высокую надежность и долговечность изделиям.

Ключевым процессом, определяющим свойства резин и конечных изделий из них, является вулканизация (сшивка). Для силоксановых каучуков применяются два основных типа систем вулканизации: пероксидная и каталитическая (платиновая) сшивка по реакции гидросилилирования. Пероксидная вулканизация активно используется и подходит для широкого спектра составов благодаря простоте, надежности и невысокой стоимости [3, 4]. Однако она часто требует высоких температур, может сопровождаться выделением летучих побочных продуктов, а также в обязательном порядке требует термостатирования изделий для полного протекания реакции и удаления продуктов (что особенно важно в пищевой промышленности). Для достижения более высокого уровня свойств данных каучуков сегодня широко применяются многокомпонентные вулканизирующие системы, включающие в себя несколько отдельных компонентов различного назначения. Каталитическая вулканизация по реакции гидросилилирования является более современным и технологичным подходом [5]. Данная реакция заключается в присоединении Si–H-групп (содержащихся в сшивающем агенте, например полиметилгидросилоксане) к винильным группам (C=C) каучука. Реакция может катализироваться комплексами олова или платины и позволяет проводить сшивку при более низких температурах, в том числе при комнатной, в случае использования олова, или является бесследной (не образуются побочные продукты) при использовании комплексов платины [6]. Каталитические системы для данной реакции постоянно совершенствуются. В научной литературе подробно изучены классические катализаторы, такие как катализатор Спайера (Speier's catalyst) – хлорплатиновая кислота в изопропанолe [7] и катализатор Карштедта (Karstedt's catalyst) – комплексы платины с дивинилсодержащим дисилоксаном, отличающиеся высокой активностью и отсутствием ионов хлора [8]. Исследования показывают, что модификация лигандов в платиновых комплексах позволяет тонко управлять их активностью, селективностью и стабильностью. Например, введение аминовых или фосфиновых лигандов может подавлять побочные реакции, уменьшать индукционный период и повышать конверсию Si–H-связей [6, 9].

В последние годы активно развивается направление фотосенсибилизирующих платиновых катализаторов, которые остаются неактивными в условиях хранения и иницируют

реакцию сшивки только под воздействием УФ-излучения. Это открывает возможности для 3D-печати и создания материалов с пространственно контролируемой сшивкой [10]. Синтез новых, более доступных фотоактивных комплексов платины, таких как производные дихлор(1,5-циклооктадиен)платины(II), позволяет снизить стоимость таких систем без значительной потери эффективности [10].

Кроме упоминавшегося выше полиметилгидросилоксана (ПМГС), в качестве сшивающих агентов в системах с платиновыми катализаторами могут использоваться олигомерные или полимерные соединения, содержащие в своей цепи несколько Si–H-групп. Наиболее распространенный ПМГС представляет собой чередование звеньев диметилсилоксана и метилгидросилоксана ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]$  и  $[\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{O}]$ ). Ключевой характеристикой ПМГС является содержание активного водорода (обычно выражается в мас. % или моль/100 г), которое напрямую определяет потенциальную плотность поперечной сетки вулканизата [9, 11]. Чем выше содержание водорода, тем большее количество поперечных связей может быть образовано на одну макромолекулу сшивающего агента, что при прочих равных условиях ведет к получению более жесткого и прочного материала. Помимо ПМГС, могут вводиться и другие сшивающие агенты, например тетраакис(диметилсилокси)силан, имеющий четыре Si–H активные группы, или сополимеры с заданным содержанием Si–H-звеньев. Выбор конкретного сшивающего агента зависит от требуемой реологии смеси, скорости отверждения и конечных физико-механических свойств эластомера [12].

При использовании катализаторов в рецептурах композиций на основе полисилоксановых каучуков повышается риск преждевременного протекания реакций вулканизации на этапе хранения или переработки резиновых смесей. Поэтому в рецептурах применяется еще один класс веществ – ингибиторы, которые, напротив, замедляют начало реакции. Из всего разнообразия веществ, которые могут выполнять роль ингибиторов радикальных реакций, протекающих при пероксидной вулканизации, по ряду причин наиболее подходящими для композиций на основе силоксановых каучуков считаются фенольные соединения, в частности 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол [13–15].

Таким образом, оптимальное соотношение сшивающего агента, катализатора и ингибитора является ключевым фактором для достижения требуемых технологических и эксплуатационных свойств материала [7, 8, 12].

В настоящее время активно применяются готовые коммерческие рецепты эластомерных композиций на основе полисилоксанового каучука, но они имеют ряд недостатков, не связанных с качеством материала: доступность сырья для закупки, коммерческая тайна состава (когда конечный потребитель, по сути, не знает, с чем он работает), что особенно важно для использования в пищевой промышленности или медицине.

Целью настоящей работы являлось определение влияния состава многокомпонентной каталитической вулканизирующей системы на реологические, физико-механические и динамические свойства вулканизатов и последующая оптимизация рецептуры наполненной композиции на основе полиметилвинилсилоксанового каучука для работы в условиях знакопеременных нагрузок.

Для достижения поставленной цели необходимо было найти путь решения вопроса по разработке рецептур на основе полисилоксановых каучуков на базе имеющегося сырья с минимальными временными и финансовыми затратами. Решение подобных задач на современном этапе развития технологий осуществляется с использованием методов математического моделирования и планирования экспериментов. Наиболее часто для задач оптимизации используется регрессионный анализ, применение которого позволяет установить зависимость между содержанием компонентов и свойствами материала, что дает возможность предсказать оптимальный состав без проведения большого количества экспериментов [14, 16].

**Объекты и методы исследования.** В рамках данного исследования проводился сравнительный анализ свойств эластомерных композиций на основе полисилоксанового каучука (поставщик – компания DOW), полученных с использованием каталитической вулканизирующей

системы различного состава. Вулканизирующая система состояла из трех компонентов: сшивающего агента (A1), катализатора (A2) и ингибитора (A0). В результате была определена вулканизирующая система, обеспечивающая получение резин с наилучшим комплексом свойств. В рамках работы подбор рецептуры проводился для конкретного изделия, работающего в условиях знакопеременных нагрузок при температурах от 20 до 40°C в контакте с пищевыми продуктами. В качестве ключевых характеристик материала, кроме упругопрочностных свойств, были выбраны параметры кинетики вулканизации и динамическая выносливость. Кроме того, исследовалось влияние процесса термостабилизации на твердость и усталостную выносливость эластомерных композиций с многокомпонентной каталитической вулканизирующей системой.

Изготовление композиций осуществляли на лабораторных смесительных вальцах при скорости вращения 15 об/мин на медленном валке и фрикции 1:1,17. Кинетические параметры вулканизации определяли с помощью роторного реометра ODR 2000 по ГОСТ 12535–84 «Смеси резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре» (ASTM D2084) при температуре 130°C. Оценку технических характеристик композиций проводили с использованием современного оборудования по международным стандартам. Определение условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве выполняли по ГОСТ 270–75 тип I «Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении» (ASTM D412 DIE C), а сопротивление раздиру оценивали по ГОСТ 262–93 метод В «Резина. Определение сопротивления раздиру (раздвоенные, угловые и серповидные образцы)» (ASTM D624 DIE B) с помощью универсальной испытательной машины T2200 DC фирмы Alpha Technologies, твердость по Шору А определяли по ГОСТ 263–75 «Резина. Метод определения твердости по Шору А» (ASTM D2240) на приборе DIGI-TEST фирмы Bareiss, сопротивление разрастанию трещин оценивали в соответствии с ГОСТ 9983–74 метод Б «Резина. Методы испытаний на многократный продольный изгиб образцов с прямой канавкой» (ASTM D813) с помощью испытательной машины WALLace F16-12.

В качестве контрольного образца была выбрана композиция, содержащая вулканизирующую систему, состоящую из трех компонентов в следующих дозировках: сшивающий агент (A1) – 5 мас. ч., катализатор (A2) – 0,9 мас. ч., ингибитор (A0) – 2,5 мас. ч.

Для оптимизации составов использовались методы планирования и математического моделирования эксперимента. После проведения испытаний серии эластомерных композиций (14 вариантов с различным содержанием компонентов A1, A2 и A0) в качестве критериев для оптимизации были приняты: время начала реакции вулканизации ( $t_{s2}$ ) – в данном случае выбирался интервал времени, в течение которого обеспечивалась безопасная переработка эластомерной композиции (1,8–2,5 мин); разница максимального (реакция вулканизации прошла, и крутящий момент обусловлен образовавшейся пространственной вулканизационной сеткой) и минимального (по сути обусловлен только вязкостью прогретого материала, т. е. только межмолекулярным взаимодействием) крутящего момента ( $\Delta M$ ), поэтому данный показатель может быть мерой оценки плотности поперечной сшивки; еще одним важным параметром для оценки стала динамическая выносливость (DE), которая была важна для работы изделия. Далее для прогнозирования свойств материала с оптимизированным составом были построены математические модели с применением регрессионного анализа.

**Основная часть.** *Экспериментальные исследования.* Для исследования были подготовлены 14 вариантов эластомерных композиций с различным содержанием компонентов A1, A2 и A0, которые варьировались в процентах от рекомендуемого производителем содержания:

A1: 0–100% (0–5,0 мас. ч.);

A0: 25–100% (0,625–2,500 мас. ч.);

A2: 25–100% (0,225–0,900 мас. ч.).

Состав вулканизирующей системы исследуемых эластомерных композиций приведен в табл. 1.

Таблица 1. Состав вулканизирующей системы исследуемых эластомерных композиций, %

Шифр состава	A0	A1	A2
1	25	100	25
2	25	100	100
3	50	100	50
4	50	100	100
5	75	100	75
6	75	100	100
7	100	100	25
8	100	100	50
9	100	100	75
10	100	0	100
11	100	25	100
12	100	50	100
13	100	75	100
14	100	100	100

Результаты исследования кинетических параметров эластомерных композиций представлены на рис. 1 и в табл. 2.

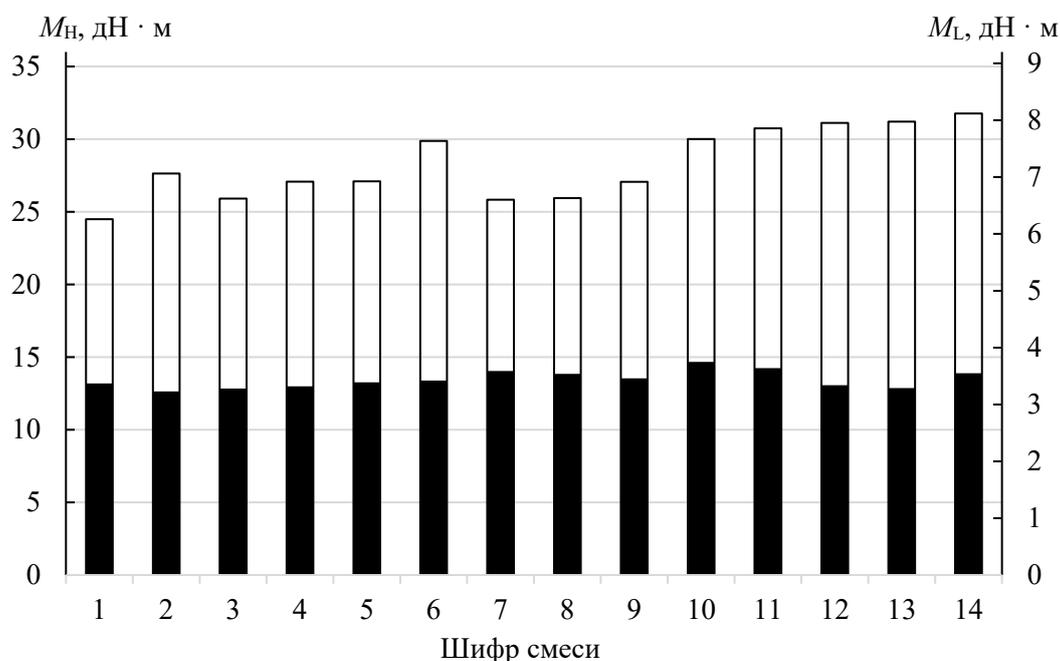


Рис. 1. Вулканизационные характеристики исследуемых эластомерных композиций: □ – максимальный крутящий момент ( $M_n$ ); ■ – минимальный крутящий момент ( $M_L$ )

На основании полученных данных выявлено, что на вязкостные показатели композиций корректировки вулканизирующей системы практически не влияют (значения минимального крутящего момента находились в пределах 3,23–3,75 дН·м). Однако состав вулканизирующей системы оказал значительное воздействие на процесс образования пространственной сетки вулканизатов и ее структуру. Из результатов исследований можно сделать однозначный вывод о том, что структура вулканизатов в значительной степени определяется именно концентрацией каталитической составляющей вулканизирующей системы (компонент A2), поскольку прослеживается четкая зависимость между его дозировкой и плотностью образовавшейся пространственной структуры. В ряду композиций (7–9, 14), где уменьшали содержание A2, установлено резкое снижение максимального крутящего момента и  $\Delta M$  (с 31,77 дН·м

для композиции 14 до значений меньше 27,06 дН · м при введении 75% компонента). Концентрация каталитической составляющей (компонент А2) напрямую влияет на плотность пространственной сетки через количество активных центров, служащих для образования Si–С-связей [17]. Кроме того, катализатор способствует более полному протеканию реакций по функциональным группам сшивающего агента (компонента А1). При этом снижение содержания самого компонента А1 оказывает значительно меньшее влияние на структуру вулканизата. Так, для композиций 13 и 12, содержащих 75 и 50% соответственно от рекомендуемого А1, снижение значений  $M_n$  и  $\Delta M$  составило менее 2–3%, при этом время достижения оптимума вулканизации увеличивается на 11 и 16% соответственно. По-видимому, его содержание было несколько избыточно, что обеспечивало получение высокой плотности пространственной сетки и более высокие прочностные свойства вулканизатов даже при условии снижения активности катализатора при нарушении условий хранения или переработки. Ингибитор (компонент А0), как показали исследования, оказывает влияние не только на продолжительность индукционного периода, время достижения оптимума вулканизации и скорость протекания реакции, которая оценивалась по параметру  $Rh$ , но и на структуру пространственной сетки. Полученные результаты согласуются с современными представлениями о механизме платиновой вулканизации силоксановых каучуков, где ключевую роль играет баланс между концентрацией катализатора, гидрогенсодержащего компонента и регуляторов скорости процесса [18].

Таблица 2. Кинетические параметры вулканизации исследуемых эластомерных композиций

Шифр состава	$t_{S2}$ , мин	$t_{90}$ , мин	$Rh$ , мин <sup>-1</sup>	$\Delta M$ , дН · м
1	3,64	5,16	22,74	21,1
2	1,24	1,72	63,28	24,4
3	3,60	4,56	35,02	22,6
4	2,05	2,62	57,85	23,8
5	3,70	4,81	32,39	23,7
6	2,55	3,72	41,15	26,5
7	11,34	14,54	1,21	22,2
8	7,32	8,79	10,57	22,4
9	4,65	4,75	27,11	23,6
10	5,14	6,37	36,46	26,3
11	4,48	6,11	29,15	27,1
12	4,41	5,69	40,49	27,8
13	3,70	5,41	34,25	27,9
14	3,60	4,87	35,21	28,2

*Примечание.*  $t_{S2}$  – время, необходимое для увеличения минимального крутящего момента на 2 дН · м, мин;  $t_{90}$  – время достижения оптимальной степени вулканизации, мин;  $\Delta M$  – разница между максимальным и минимальным крутящими моментами, дН · м.

Были также исследованы динамические характеристики резин, определяющие работоспособность изделий, и твердость как показатель общего контроля образовавшейся пространственной сетки вулканизатов. Результаты испытаний представлены в табл. 3.

Твердость является интегральным показателем структуры полимерной матрицы вулканизатов и хоть и позволяет косвенно оценить качество формирования пространственной сетки и выявить проблемы при их резких колебаниях, но не дает возможности определить структуру. Так, полученные значения твердости находятся в диапазоне 66,8–70,5 усл. ед., при этом наблюдается умеренная дисперсия показателей, свидетельствующая о стабильности процесса вулканизации.

Таблица 3. Результаты определения твердости по Шору А и усталостной выносливости композиций

Шифр состава	Твердость по Шору А, усл. ед.	Усталостная выносливость, тыс. циклов нагружения
1	68,9	70,8
2	69,5	116,4
3	67,3	91,8
4	69,7	147,6
5	68,6	161,4
6	70,5	189,6
7	69,8	61,2
8	68,4	98,4
9	68,8	129,6
10	68,0	80,4
11	66,8	192,6
12	67,0	218,4
13	67,5	224,4
14	69,4	219,6

Усталостная выносливость демонстрирует значительное варьирование значений от 61,2 до 224,4 тыс. циклов нагружения, что свидетельствует о существенных различиях в пространственной структуре вулканизатов и, соответственно, влияет на распределение напряжений и деформаций, что и определяет работоспособность материала в поле знакопеременных нагрузок [19–21].

*Построение модели и решение задачи оптимизации.* Для каждого варианта эластомерных композиций определялся целый ряд показателей. Для решения задачи оптимизации служили следующие характеристики:  $t_{s2}$  – время начала реакции вулканизации,  $\Delta M$  – разница между максимальным и минимальным крутящими моментами, DE – усталостная выносливость (количество циклов нагружения).

Для анализа данных использовались методы регрессионного анализа. Были построены математические модели, описывающие зависимость свойств ( $t_{s2}$ ,  $\Delta M$ , DE) от содержания компонентов (A1, A2, A0).

Например:

– для  $t_{s2}$ :  $t_{s2} = b_0 + b_1 \cdot A1 + b_2 \cdot A0 + b_3 \cdot A2$ ;

– для  $\Delta M$ :  $\Delta M = c_0 + c_1 \cdot A1 + c_2 \cdot A0 + c_3 \cdot A2$ ;

– для DE:  $DE = d_0 + d_1 \cdot A1 + d_2 \cdot A0 + d_3 \cdot A2$ .

Коэффициенты моделей были рассчитаны с использованием метода наименьших квадратов.

Результаты исследований эластомерных композиций позволили выявить следующие закономерности:

A1: увеличение содержания A1 приводит к повышению  $\Delta M$  и DE, но также увеличивает  $t_{s2}$ ;

A2: увеличение содержания A2 снижает  $t_{s2}$  и повышает  $\Delta M$  и DE;

A0: увеличение содержания A0 повышает  $t_{s2}$ , но снижает  $\Delta M$  и DE.

Оптимизация включала в себя следующие этапы.

1. Определение целевых значений:

–  $t_{s2}$ : 1,8–2,5 мин (указанного времени достаточно для осуществления формования изделия);

–  $\Delta M$ : максимальное значение;

– DE: максимальное значение.

2. Поиск оптимального состава. Для поиска оптимального состава использовались методы математической оптимизации. Выполнение оптимизации проводилось с использованием языка программирования Python.

В результате решения задачи оптимизации был предложен следующий состав:

A1 = 60% (3,0 мас. ч.);

A0 = 40% (1,0 мас. ч.);

A2 = 80% (0,72 мас. ч.).

Прогнозируемые свойства для этого состава следующие:

$t_{S2}$ : ~2,0 мин (в пределах целевого интервала 1,8–2,5 мин);

$\Delta M$ : ~26,9 дН · м (близко к максимальным значениям);

DE: ~190 000 циклов (близко к максимальным значениям).

*Экспериментальная проверка результатов моделирования и оптимизации.* Для проверки полученного результата была изготовлена эластомерная композиция по рецепту, полученному с помощью математической оптимизации (A1 = 60% (3,0 мас. ч.), A0 = 40% (1,0 мас. ч.), A2 = 80% (0,72 мас. ч.)). Результаты исследования свойств резиновых смесей и резин представлены в табл. 4.

Таблица 4. Результаты исследования свойств эластомерной композиции оптимизированного состава

Показатель	Значение показателя
Минимальный крутящий момент $M_L$ , дН · м	3,57
Максимальный крутящий момент $M_H$ , дН · м	30,80
Разница между $M_H$ и $M_L$ ( $\Delta M$ ), дН · м	27,23
Время $t_{S2}$ увеличения крутящего момента на 2 дН · м, мин	2,15
Время достижения оптимума вулканизации $t_{90}$ , мин	6,87
Скорость вулканизации $Rh$ , мин <sup>-1</sup>	29,6
Твердость по Шору А, усл. ед.	68,7
Усталостная выносливость, тыс. циклов нагружения	195,8

Для полного завершения реакций, протекающих при перекисной вулканизации полисилоксановых каучуков, а также разложения и удаления продуктов реакции требуется проведение термостатирования. При использовании каталитических вулканизационных систем на основе платины продуктов реакции не образуется, однако информации о необходимости проведения данной технологической операции недостаточно. Поэтому важным этапом работы было установить степень влияния процесса термостатирования на свойства эластомерных композиций. Влияние оценивалось по изменению твердости и усталостной выносливости образцов, полученных по оптимизированной рецептуре. Результаты проведенных испытаний представлены в табл. 5. Испытания проводились на 10 образцах.

Таблица 5. Результаты исследования свойств эластомерной композиции оптимизированного состава

Образец	Без термостатирования		После термостатирования	
	Твердость по Шору А, усл. ед.	Усталостная выносливость, тыс. циклов	Твердость по Шору А, усл. ед.	Усталостная выносливость, тыс. циклов
O1	64,9	183,1	70,5	191
O2	62,7	187,4	69,5	186
O3	64,4	189,2	68,5	202
O4	62,6	185,3	69,7	201
O5	64,8	176,3	68,6	189
O6	66,9	161,9	70,5	197
O7	67,3	195,1	69,8	205
O8	63,7	175,2	68,4	198
O9	65,2	191,7	68,8	190
O10	61,8	174,5	68,6	199
Среднее	64,4	182,0	69,3	195,8

Полученные данные показывают, что термостатирование оказывает значительное влияние на рассматриваемые технические свойства вулканизатов. Так, изменение твердости вулканизатов свидетельствует об изменении пространственной сетки. При этом результатом изменения стало не только повышение усталостной выносливости образцов, выраженное в увеличении количества циклов нагружения, но и сам характер разрушения. На рис. 2 показаны фото образцов после испытания.

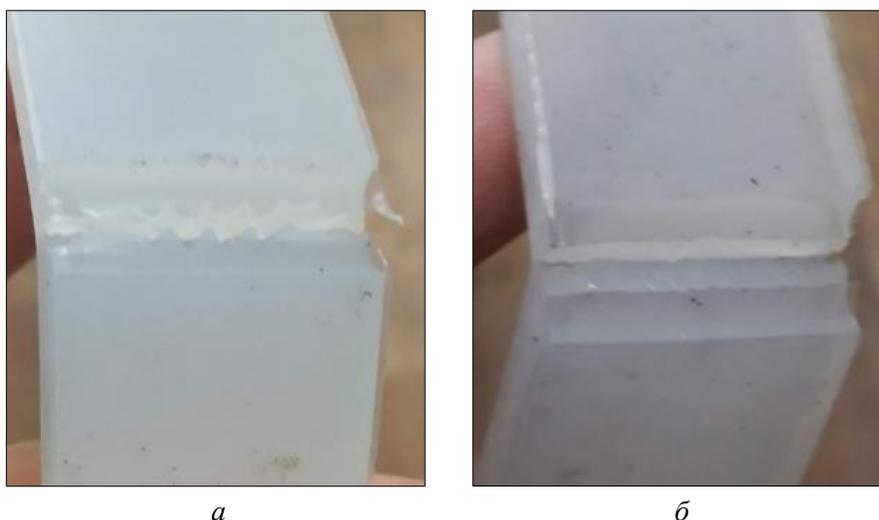


Рис. 2. Фото образцов после испытания на усталостную выносливость: *а* – после термостатирования; *б* – до термостатирования

Характер разрушения свидетельствует об увеличении пути разрастания трещин резин, поэтому можно предположить, что это приводит к росту энергии разрушения [21] и, как следствие, к увеличению усталостной выносливости. Таким образом, на основании полученных результатов исследования свойств резин можно сделать однозначный вывод о положительном влиянии процесса термостатирования.

**Заключение.** Таким образом, результаты исследований показали, что состав каталитической вулканизирующей системы оказывает комплексное воздействие на свойства эластомерных композиций. Концентрация катализатора является доминирующим фактором, определяющим скорость процесса вулканизации и плотность формирующейся пространственной сетки, что непосредственно влияет на прочностные и эксплуатационные показатели материала. Сшивающий агент в большей степени воздействует на конечную степень сшивки, а ингибитор не только эффективно регулирует продолжительность индукционного периода, обеспечивая технологическую безопасность переработки, но и оказывает влияние на общую скорость реакции.

Применение методов математического планирования эксперимента и регрессионного анализа [14, 16] позволило эффективно установить количественные зависимости между составом вулканизирующей системы и ключевыми свойствами материала. Оптимизированный состав ( $A_1 = 60\%$ ,  $A_0 = 40\%$ ,  $A_2 = 80\%$ ) обеспечил достижение целевых показателей: время начала вулканизации составило 2,15 мин, были получены высокие значения плотности пространственной структуры вулканизатов и усталостной выносливости (195,8 тыс. циклов нагружения).

Экспериментально подтверждено, что процесс термостатирования оказывает значительное положительное влияние на структуру и свойства вулканизатов. Наблюдаемое увеличение твердости и, что наиболее важно, динамической выносливости, а также изменение характера разрушения образцов (увеличение пути разрастания трещины) свидетельствуют о доструктурировании и упрочнении пространственной сетки вулканизата в процессе последующей термической обработки.

**Список литературы**

1. Smith J. R., Johnson L. M. Silicone Rubbers: Properties and Applications // *Journal of Polymer Science*. 2020. Vol. 58, no. 4. P. 123–135.
2. Brown A. S., Taylor R. W. Advances in Silicone Elastomers // *Rubber Chemistry and Technology*. 2019. Vol. 92, no. 3. P. 456–470.
3. Lee H. K., Park S. Y. Peroxide Vulcanization of Silicone Rubbers // *Polymer Engineering & Science*. 2018. Vol. 58, no. 7. P. 1123–1134.
4. Zhang Y., Wang X. Catalytic Systems for Silicone Vulcanization // *Journal of Applied Polymer Science*. 2017. Vol. 134, no. 45. P. 45678.
5. Hydrosilylation – a comprehensive review on recent advances / B. Marciniec [et al.]. Berlin: Springer, 2009. 432 p.
6. Platinum Complexes Catalyzed Hydrosilylation of Trichlorosilane and Allyl Chloride / Shao Yuegang [et al.] // *Progress in Chemistry*. 2015. Vol. 27, no. 9. P. 1182–1190.
7. Speier J. L., Webster J. A., Barnes G. H. The Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds. Part II. The Use of Group VIII Metal Catalysts // *Journal of the American Chemical Society*. 1957. Vol. 79. P. 974–979.
8. Platinum complexes of unsaturated siloxanes and platinum containing organopolysiloxanes: Patent US 3775452A / B. Karstedt. Publ. 27.11.1973.
9. Synthesis of Functionalized Polymethylhydrosiloxane via Pt-Catalyzed Hydrosilylation and the Effect of Substituents at the Olefin on the Reaction / He Daguang [et al.] // *Silicon*. 2023. Vol. 15. P. 1691–1700.
10. Zhang Weifu, Jiang Guo, Liao Kai. Synthesis of a Novel Platinum Catalyst and Its Application in the Photoactivated Hydrosilylation Reaction // *Silicon*. 2024. Vol. 16. P. 5613–5623.
11. Южелевский Ю. А., Бурмистрова Л. И. Силоксановые каучуки и материалы на их основе медицинского назначения. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. 69 с.
12. Barlow F. W. Rubber Compounding: Principles, Materials, and Techniques. New York: Marcel Dekker Inc., 1993. 304 p.
13. Kim J. H., Lee D. S. Inhibitors in Silicone Vulcanization: Mechanisms and Applications // *Rubber World*. 2016. Vol. 254, no. 3. P. 23–29.
14. Patel R. M., Gupta V. K. Optimization of Silicone Rubber Formulations Using Statistical Methods // *Journal of Elastomers & Plastics*. 2015. Vol. 47, no. 2. P. 145–160.
15. Doe J. E., Smith P. L. Filled Silicone Composites: Mechanical and Dynamic Properties // *Composites Science and Technology*. 2014. Vol. 102. P. 45–52.
16. White R. J., Green T. D. Silicone Rubber in High-Temperature Applications // *High Performance Polymers*. 2013. Vol. 25, no. 6. P. 678–690.
17. Де Векки Д. А., Сквоцов Н. К. Каталитическое гидросилилирование в силоксановых системах // *Известия СПбГТИ (ТУ)*. 2009. № 6. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/kataliticheskoe-gidrosililirovanie-v-siloksanovyh-sistemah> (дата обращения: 11.11.2025).
18. Mazurek P., Vudayagiri S., Skov A. L. How to tailor flexible silicone elastomers with mechanical integrity: a tutorial review // *Chemical Society Reviews*. 2019. Vol. 48, no. 6. P. 1448–1464. DOI: 10.1039/c8cs00963e.
19. Horst T., Heinrich G. Crack propagation behavior in rubber materials // *Polymer Science*. 2008. Vol. 50, no. 5. P. 583–590. DOI: 10.1134/S0965545X08050131.
20. Crack propagation in rubber-like materials / B. N. J. Persson [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2005. Vol. 17, no. 44. P. R1071–R1142. DOI: 10.1088/0953-8984/17/44/R01.
21. Гаришин О. К., Шадрин В. В. Исследование развития макроразрыва в эластомерных композитах // *Вестник Пермского университета. Физика*. 2022. № 3. С. 21–30. DOI: 10.17072/1994-3598-2022-3-21-30.

## References

1. Smith J. R., Johnson L. M. Silicone Rubbers: Properties and Applications. *Journal of Polymer Science*, 2020, vol. 58, no. 4, pp. 123–135.
2. Brown A. S., Taylor R. W. Advances in Silicone Elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, 2019, vol. 92, no. 3, pp. 456–470.
3. Lee H. K., Park S. Y. Peroxide Vulcanization of Silicone Rubbers. *Polymer Engineering & Science*, 2018, vol. 58, no. 7, pp. 1123–1134.
4. Zhang Y., Wang X. Catalytic Systems for Silicone Vulcanization. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, vol. 134, no. 45, p. 45678.
5. Marciniec B., Maciejewski H., Pietraszuk C., Pawluc P. Hydrosilylation – a comprehensive review on recent advances. Berlin, Springer, 2009. 432 p.
6. Shao Yuegang, Liu Ji, Chen Xiangqian, Jin Peiyu, Tang Hongding. Platinum Complexes Catalyzed Hydrosilylation of Trichlorosilane and Allyl Chloride. *Progress in Chemistry*, 2015, vol. 27, no. 9, pp. 1182–1190.
7. Speier J. L., Webster J. A., Barnes G. H. The Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds. Part II. The Use of Group VIII Metal Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 1957, vol. 79, pp. 974–979.
8. Karstedt B. Platinum complexes of unsaturated siloxanes and platinum containing organopolysiloxanes. Patent US 3775452A, 1973.
9. He Daguang, Gui Xuefeng, Lin Shudong, Tu Yuanyuan, Hu Jiwen, Li Shi, Zhao Jihe. Synthesis of Functionalized Polymethylhydrosiloxane via Pt-Catalyzed Hydrosilylation and the Effect of Substituents at the Olefin on the Reaction. *Silicon*, 2023, vol. 15, pp. 1691–1700.
10. Zhang Weifu, Jiang Guo, Liao Kai. Synthesis of a Novel Platinum Catalyst and Its Application in the Photoactivated Hydrosilylation Reaction. *Silicon*, 2024, vol. 16, pp. 5613–5623.
11. Yuzhelevskiy Yu. A., Burmistrova L. I. *Siloksanovyye kauchuki i materialy na ikh osnove meditsinskogo naznacheniya* [Siloxane rubbers and materials based on them for medical purposes]. Moscow, TsNIITEneftkhim Publ., 1987. 69 p. (In Russian).
12. Barlow F. W. Rubber Compounding: Principles, Materials, and Techniques. New York, Marcel Dekker Inc., 1993. 304 p.
13. Kim J. H., Lee D. S. Inhibitors in Silicone Vulcanization: Mechanisms and Applications. *Rubber World*, 2016, vol. 254, no. 3, pp. 23–29.
14. Patel R. M., Gupta V. K. Optimization of Silicone Rubber Formulations Using Statistical Methods. *Journal of Elastomers & Plastics*, 2015, vol. 47, no. 2, pp. 145–160.
15. Doe J. E., Smith P. L. Filled Silicone Composites: Mechanical and Dynamic Properties. *Composites Science and Technology*, 2014, vol. 102, pp. 45–52.
16. White R. J., Green T. D. Silicone Rubber in High-Temperature Applications. *High Performance Polymers*, 2013, vol. 25, no. 6, pp. 678–690.
17. De Vekki D. A., Skvotsov N. K. Catalytic hydrosilylation in siloxane systems. *Izvestiya SPbGTU (TU)* [News of the Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University)], 2009, no. 6. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/kataliticheskoe-gidrosililirovanie-v-siloksanovyh-sistemah> (accessed 11.11.2025) (In Russian).
18. Mazurek P., Vudayagiri S., Skov A. L. How to tailor flexible silicone elastomers with mechanical integrity: a tutorial review. *Chemical Society Reviews*, 2019, vol. 48, no. 6, pp. 1448–1464. DOI: 10.1039/c8cs00963e.
19. Horst T., Heinrich G. Crack propagation behavior in rubber materials. *Polymer Science*, 2008, vol. 50, no. 5, pp. 583–590. DOI: 10.1134/S0965545X08050131.
20. Persson B. N. J., Albohr O., Heinrich G., Ueba H. Crack propagation in rubber-like materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2005, vol. 17, no. 44, pp. R1071–R1142. DOI: 10.1088/0953-8984/17/44/R01.
21. Garishin O. K., Shadrin V. V. Study of macro-rupture development in elastomer composites. *Vestnik Permskogo universiteta. Fizika* [Bulletin of Perm University. Physics], 2022, no. 3, pp. 21–30. DOI: 10.17072/1994-3598-2022-3-21-30 (In Russian).

### Информация об авторах

**Вишнеvский Константин Викторович** – кандидат технических наук, докторант кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: vik@belstu.by. SPIN-код: 6128-5230. Scopus ID: 55433017600. ORCID: 0000-0002-1720-2229. ResearcherID: AED-8181-2022.

**Шашок Жанна Станиславовна** – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: shashok@belstu.by. SPIN-код: 8884-2657. Scopus ID: 23988064000. ORCID: 0000-0003-2279-6866. ResearcherID: AAD-8042-2019.

**Цзинь Хуэй Лэ** – кандидат технических наук, профессор, руководитель ключевой лаборатории передовых технологий хранения и преобразования энергии г. Вэньчжоу, куратор ключевой лаборатории кожевенной инженерии провинции Чжэцзян, профессор колледжа химии и инженерии материалов и Вэньчжоуского университета. Вэньчжоуский университет (Университетский городок Чашань, 325035, г. Вэньчжоу, провинция Чжэцзян, Китайская Народная Республика). E-mail: huilejin@wzu.edu.cn. ORCID: 0000-0002-2899-0515.

**У Я Донг** – кандидат технических наук, профессор, научный сотрудник ключевой лаборатории передовых технологий хранения и преобразования энергии г. Вэньчжоу, профессор колледжа химии и инженерии материалов и Вэньчжоуского университета. Вэньчжоуский университет (Университетский городок Чашань, 325035, г. Вэньчжоу, провинция Чжэцзян, Китайская Народная Республика). E-mail: huilejin@wzu.edu.cn. ORCID: 0000-0003-3709-8497.

### Information about the authors

**Vishnevskii Konstantin Viktorovich** – PhD (Engineering), post-doctoral student, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vik@belstu.by. SPIN code: 6128-5230. Scopus ID: 55433017600. ORCID: 0000-0002-1720-2229. ResearcherID: AED-8181-2022.

**Shashok Zhanna Stanislavovna** – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shashok@belstu.by. SPIN code: 8884-2657. Scopus ID: 23988064000. ORCID: 0000-0003-2279-6866. ResearcherID: AAD-8042-2019.

**Jin Huile** – PhD (Engineering), Professor, Head of the Wenzhou Key Laboratory of Advanced Energy Storage and Conversion, Curator of the Zhejiang Province Key Laboratory of Leather Engineering, Professor at the College of Chemistry and Materials Engineering and at the Wenzhou University. Wenzhou University (Chashan University Town, 325035, Wenzhou City, Zhejiang Province, People’s Republic of China). E-mail: huilejin@wzu.edu.cn. ORCID: 0000-0002-2899-0515.

**Wu Yadong** – PhD (Engineering), Professor, researcher of the Wenzhou Key Laboratory of Advanced Energy Storage and Conversion, Professor at the College of Chemistry and Materials Engineering and at the Wenzhou University. Wenzhou University (Chashan University Town, 325035, Wenzhou City, Zhejiang Province, People’s Republic of China). E-mail: huilejin@wzu.edu.cn. ORCID: 0000-0003-3709-8497.

*Поступила 05.10.2025*

УДК 61.61.09:29.35.19

**В. О. Говоровский, Н. Р. Прокопчук, А. Г. Любимов, О. М. Касперович**  
Белорусский государственный технологический университет

## ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АУКСЕТИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Основной задачей статьи являлся анализ областей применения ауксетических структур. Перспективность использования ауксетических структур в различных отраслях определяется их уникальными свойствами, в частности отрицательным коэффициентом Пуассона. При растяжении материала его поперечное сечение расширяется, а не сужается как в обычных материалах. Такая уникальная характеристика открывает широкие возможности для их применения в различных областях. Ауксетические материалы демонстрируют ряд и других характеристик по сравнению с обычными материалами, например, отличную стойкость к вдавливанию, высокую жесткость на сдвиг, высокую вязкость разрушения и уникальные способности поглощения энергии.

Ауксетики используются в медицинских имплантах, применяются для создания легких и прочных конструкций, используемых в самолетах и космических аппаратах, что позволяет снизить вес конструкции и сохранить устойчивость к нагрузкам. Они применяются в солнечных панелях и ветряных турбинах благодаря своей способности эффективно распределять нагрузки и улучшать энергоэффективность, в гибких электронных компонентах, в строительстве для повышения сейсмостойкости зданий и сооружений, в спортивной экипировке.

Перспективы использования ауксетических структур огромны – это и разработка новых методов их производства, и изучение влияния микроструктуры на механические свойства ауксетиков, а также тканевая и регенеративная медицина. Таким образом, ауксетические структуры обладают огромным потенциалом для инноваций в науке и технике, чему также способствуют успехи в развитии аддитивных технологий, позволяющих создавать практически любые макроструктурированные материалы.

**Ключевые слова:** область применения, ауксетик, ауксетическая структура, материалы, коэффициент Пуассона.

**Для цитирования:** Говоровский В. О., Прокопчук Н. Р., Любимов А. Г., Касперович О. М. Области применения ауксетических структур // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, полимерное материаловедение. 2026. № 1 (301). С. 92–104.

DOI: 10.52065/2520-2669-2026-301-9.

**V. O. Govorovskiy, N. R. Prokopchuk, A. G. Liubimau, V. M. Kasperovich**  
Belarusian State Technological University

## APPLICATION AREA OF AUXETIC STRUCTURES

The main objective of the work was to analyze the application areas of auxetic structures. The prospects of using auxetic structures in various industries are determined by their unique properties, in particular, the negative Poisson ratio. When a material is stretched, its cross-section expands, rather than contracting, as in conventional materials. This unique characteristic opens up wide possibilities for their application in various fields. Auxetic materials exhibit a number of other characteristics compared to conventional materials, such as excellent indentation resistance, high shear stiffness, high fracture toughness, and unique energy absorption abilities.

Auxetics are used in medical implants, used to create lightweight and durable structures used in airplanes and spacecraft, allowing to reduce the weight of the structure and maintain load resistance. They are used in solar panels and wind turbines, due to their ability to efficiently distribute loads and improve energy efficiency, in flexible electronic components, in construction to increase earthquake resistance, buildings and structures, in sports equipment.

The prospects for using auxetic structures are enormous, including the development of new methods of their production, and the study of the effect of microstructure on the mechanical properties of auxetics, tissue and regenerative medicine. Thus, auxetic structures have great potential for innovation in science and technology, which is also facilitated by advances in the development of additive technologies that make it possible to create almost any macrostructured materials.

**Keywords:** application area, auxetic, auxetic structures, materials, Poisson's ratio.

**For citation:** Govorovskiy V. O., Prokopchuk N. R., Liubimau A. G., Kasperovich V. M. Application area of auxetic structures. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Polymer Materials Science*, 2026, no. 1 (301), pp. 92–104 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2026-301-9.

**Введение.** С момента зарождения авиастроения, космической индустрии, военной промышленности существует постоянная потребность в легких и в то же время жестких материалах. Полимерные композиционные материалы – наиболее перспективные материалы, удовлетворяющие вышеуказанному требованию.

Сравнивая различные композиты, можно отметить, что композит с полимерной матрицей демонстрирует наилучшие характеристики [1–3], такие как высокая ударопрочность [4–6], износостойкость [7–9] и превосходные термические свойства [10]. Интерес представляют ячеистые структуры с превосходной демпфирующей способностью [11] и высокой ударной прочностью [12], которые присутствуют в природных структурных элементах, например в стебле бамбука, кости, дереве и пробке [13].

Такие конструкционные ячеистые материалы, вдохновленные природой, при попытках производства их людьми называются метаматериалами. Метаматериалы – это композитные материалы, свойства которых обусловлены не столько физическими характеристиками их компонентов, сколько микроструктурой. Метаматериалы повсеместно используются в различных инженерных решениях, которые требуют легкости, жесткости, ударопрочности и возможности поглощения энергии. Рациональный геометрический дизайн метаматериалов может привести к уникальным свойствам, таким как отрицательная сжимаемость, отрицательный коэффициент Пуассона и упругий гистерезис, которые обычно не проявляются в природных материалах [14].

Ауксетический эффект – такое поведение, которое наблюдается у материалов с отрицательным значением коэффициента Пуассона. Внутренняя структура материала играет важную роль в получении ауксетического эффекта. Ауксетическое поведение является независимым от масштаба свойством, которое может быть достигнуто на различных структурных уровнях от молекулярного до макроскопического.

**Основная часть.** В связи с актуальностью и распространением ауксетических структур рассмотрим основные и перспективные области их использования.

**Биомедицина.** Искусственный кровеносный сосуд является типичным примером для медицинского применения. Если кровеносный сосуд изготовлен из обычного материала, он имеет тенденцию к уменьшению толщины стенки по мере того, как сосуд «открывается» в ответ на пульсацию крови, протекающей через него (рис. 1). Это может привести к разрыву сосуда с потенциально катастрофическими последствиями. Однако, если используется ауксетический кровеносный сосуд, толщина стенки его увеличивается, когда через него проходит ток крови. Кроме того, был описан стент для открытия полости артерии или аналогичного сосуда для использования в хирургии сердца (ангиопластике) и связанных с ней процедурах (рис. 2). Коронарная артерия открывается боковым расширением гибкого ауксетического полого стержня или оболочки, изготовленной из политетрафторэтилена под напряжением. Больше потенциальных возможностей для применения включают хирургические имплантаты [15] и шовные фиксаторы или фиксаторы мышц/связок, где дополнительное преимущество пористой структуры должно способствовать росту костей [16, 17].

Беспрецедентные преимущества продемонстрировали ауксетики и в роли межпозвоночных вставок (рис. 3), особенно при нагрузке [18–20], имплантов, костных винтов [21], при эндопротезировании тазобедренных суставов [22]. Например, трехмерные ауксетические материалы с возвратными сотовыми структурами использовались в качестве костных винтов, общего эндопротезирования тазобедренного сустава, сосудистых стентов [23], тканевых каркасов [24] и т. д.

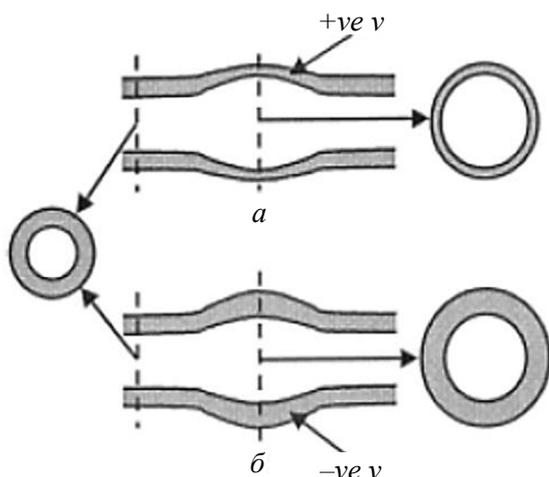


Рис. 1. Искусственный кровеносный сосуд:  
 а – обычный материал; б – ауксетик

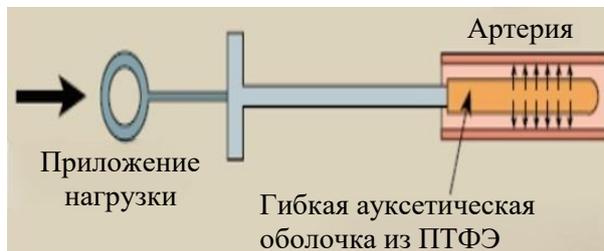


Рис. 2. Расширитель для открытия  
 полости артерии

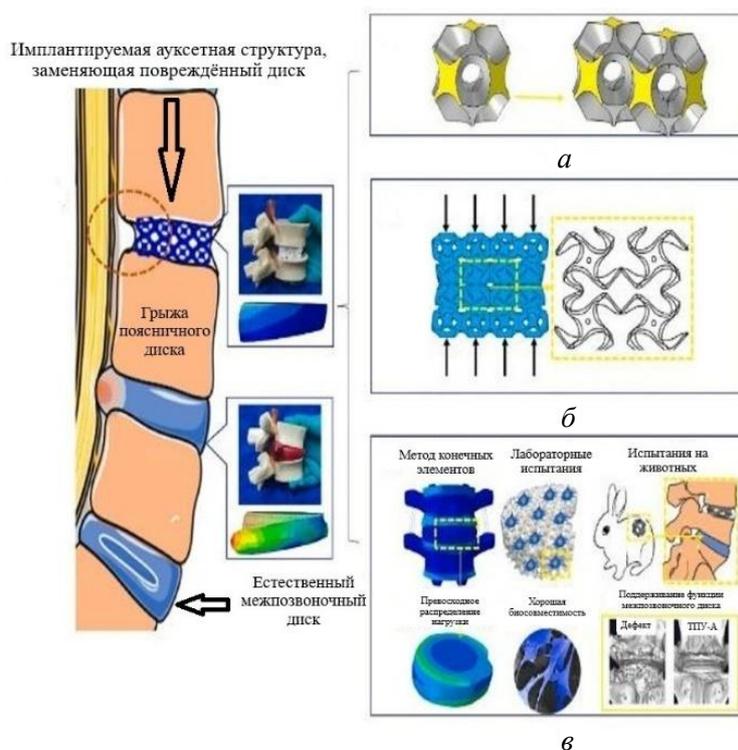


Рис. 3. Межпозвоночная вставка:  
 а – схема ауксетической структуры;  
 б – механическая реакция; в – оценка эффективности

*Композиты, армированные ауксетическим волокном.* Ожидается, что вспомогательные армирующие волокна должны повысить стойкость композитов к разрушению. Хорошо известно, что граница раздела между матрицей и волокнами считается самой слабой частью композитного материала. Вытягивание волокна является основной проблемой в армированных волокном композитах. Например, однонаправленный композитный материал, нагруженный при растяжении, будет подвергаться поперечному сжатию как матрицы, так и волокон, что приведет к разрушению на границе раздела волокно – матрица. Однако замена обычного волокна на ауксетическое может задержать вытягивание волокон, потенциально помогая противостоять росту трещин, поскольку возможность согласования коэффициентов Пуассона матрицы и волокна приводит к расширению волокна во время растяжения [25, 26].

«Умный», или «интеллектуальный», текстиль. При изготовлении защитной одежды также можно извлечь выгоду из таких материалов, что приведет к большой вариативности в широком диапазоне изделий – от термобелья до боевых курток и бронежилетов. В настоящее время защитные материалы должны быть толщиной до сантиметра, как следствие, они очень жесткие, тяжелые и негибкие.

Ауксетические материалы обладают еще одним особым свойством – поведением при изгибе. Например, если лист какого-либо материала согнуть вниз, верхняя поверхность неизбежно слегка растягивается. Обычный материал реагирует на это, пытаясь сжаться в перпендикулярном направлении, поэтому края имеют возможность загибаться вверх, что приводит к образованию поверхности в форме седла (антикластическая кривизна) (рис. 4). Но в ауксетических материалах реакция заключается в том, что края изгибаются вниз, т. е. имеют выпуклую форму (куполообразную форму), которая имеет то же направление, что и сила изгиба. Такая особенность ауксетических материалов полезна для изготовления более совершенных бронежилетов, потому что ауксетический бронежилет может обеспечить такую же защиту, при этом быть тоньше, легче и лучше соответствовать синкластической двойной кривизне человеческого тела [27, 28]. Кроме того, выпуклые формы более подходят, чем седловидные формы сэндвич-панелей для самолетов или автомобилей (рис. 5) [29, 30].

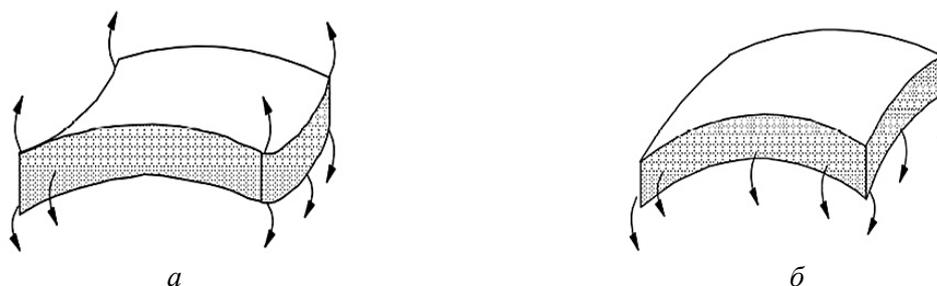


Рис. 4. Седловидные формы:  
а – антикластическая кривизна и выпуклая куполообразная форма;  
б – синкластическая кривизна

Защитное агентство одежды и текстиля (DСТА) в Колчестере, которое отвечает за исследования в области высокотехнологичной одежды для военных, изучает возможность использования ауксетического текстиля в военных целях [31].

Еще одной перспективной областью применения является использование ауксетических структур для придания пуленепробиваемым шлемам или жилетам большей устойчивости к ударам и осколкам. Когда ауксетический шлем подвергается воздействию с одного направления, материал должен поступать в это место с других направлений, чтобы компенсировать воздействие удара (рис. 5). Таким образом, травмы головы могут быть предотвращены или быть менее серьезными.



Рис. 5. Вариант исполнения шлема из ауксетиков

*Крепежные детали и заклепки.* Поскольку ауксетические материалы расширяются в стороны при вытягивании, следовательно, они идеально подходят для изготовления крепежных деталей и заклепок. При вставке такого крепежа плотное фиксирование обеспечивает боковое сжатие, в то время как его удаление затруднено, поскольку крепеж при растяжении расширяется и более плотно удерживается в отверстии [32].

*Материалы, поглощающие энергию, для защиты груза при падении в воздухе.* В настоящее время рассеивающий энергию материал (РЭМ) используется для смягчения удара при приземлении воздушных поставок и для обеспечения того, чтобы они доставлялись на землю в целостности и сохранности и были полностью функциональными. РЭМ представляет собой бумажное изделие, состоящее из сотового сердечника из крафт-бумаги толщиной 75 мм, облицованного с обеих сторон крафт-бумагой. Идея состоит в том, что при контакте РЭМ сжимается, по крайней мере, до 70% от его первоначальной толщины, рассеивая часть удара и выпуская захваченный воздух, чтобы предотвратить сильный удар, который может повредить груз [33]. Ауксетики обладают высокой ударопрочностью, стойкостью к вдавливанию и свойством поглощения энергии. Поэтому могут быть потенциально применены для защиты авиационного оборудования при сбросе груза, чтобы предотвратить его повреждение [34]. Однако самый большой вопрос заключается в том, является ли такой материал коммерчески доступным и удовлетворяет ли его прочность требованиям в качестве конструкционного материала в данном конкретном случае.

*Облегченные роботы.* Легкие материалы внедряются в робототехнику для облегчения их применения в биомедицине и для создания более простых и дееспособных роботов. Одним из путей упрощения является проектирование корпуса робота с использованием «умных» материалов, которые выполняют функции управления и приведения его в действие. Метаматериалы обеспечивают именно такое рациональное свойство материала. При создании легкого робота используют механические метаматериалы для внутренней синхронизации двух пассивных сцеплений, которые контактируют с поверхностью его перемещения. Это позволяет ему перемещаться по замкнутому контуру с помощью движения червяка, приводимого в движение одним приводом. Легкий робот состоит из двух 3D-печатных метаматериалов, которые обладают ауксетическими и стандартными эластичными свойствами. Поскольку механизм синхронизации является особенностью материального корпуса робота, считается, что предложенная конструкция позволит реализовать совместимые и надежные решения, которые хорошо масштабируются при миниатюризации.

Привод облегченного робота был составлен из следующих элементарных ауксетических структур (рис. 6).

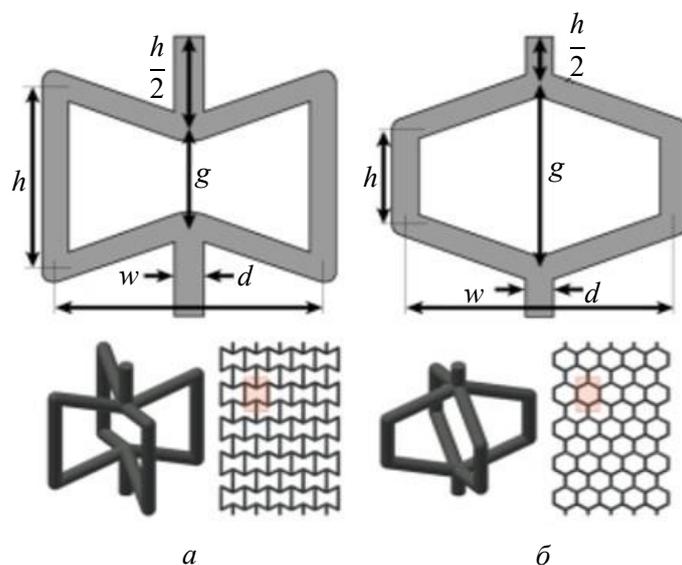


Рис. 6. Элементарные ауксетические структуры:  
 а – структура «песочные часы»; б – структура в виде соты

Робот, полученный из ауксетических структур, оказался чрезвычайно гибким, что позволило использовать его для навигации в скважинах или каналах, в том числе неизвестного поперечного сечения. Поскольку робот, приведенный в статье [35], оказался необычайно гибким, он хорошо подходит для навигации в скважинах, которые сами по себе очень мягкие. Это также говорит о том, что конструкция будет соответствовать требованиям и иметь низкие коэффициент трения и величины помех, что делает ее хорошо подходящей для каналов с неправильным или неизвестным поперечным сечением. Используя ячеистые метаматериалы с другими параметрами ячейки (например, шестиугольными), возможно оптимизировать устройство для передвижения в проходах другой геометрии (например, цилиндрических трубах). Ожидается, что в будущих конструкциях микророботов будут и далее использоваться метаматериалы для упрощения их конструкции и улучшения их функций.

*Непневматические (бескамерные) шины.* В статье представлена разработанная и испытанная бескамерная шина [36], выполненная из ауксетических структур (рис. 7). Применение ауксетиков в производстве автомобильных шин позволяет восстанавливать структуру шины после повреждения, что защищает от утечки воздуха, повышает амортизационные свойства, улучшает комфорт и управляемость.

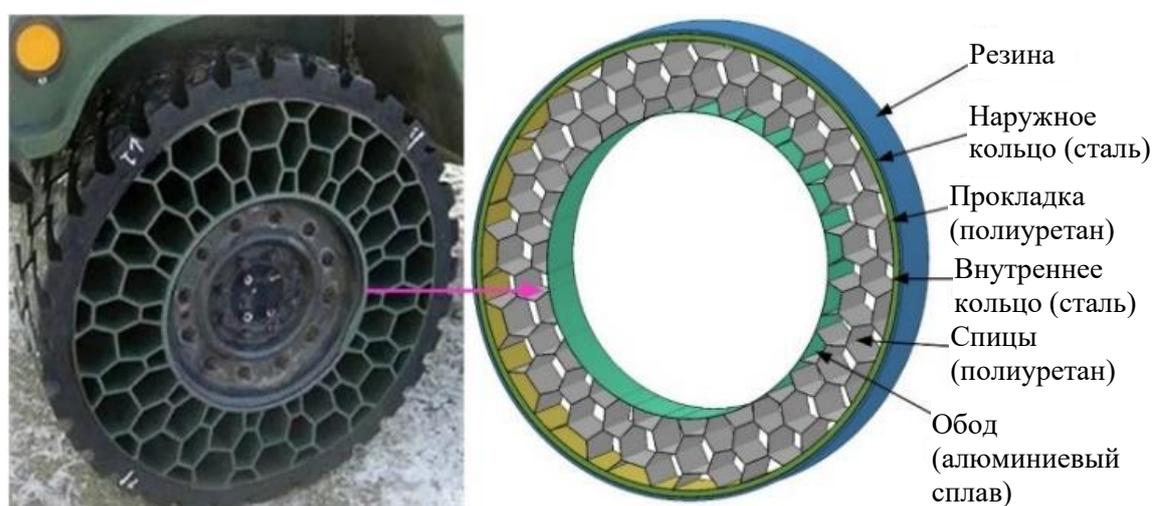


Рис. 7. Бескамерная шина

*Другие области использования.* Помимо вышеуказанных сфер применения, ауксетические материалы получили широкое распространение в аэрокосмической промышленности. Коэффициент Пуассона не зависит от масштаба изделия, поэтому ауксетические материалы не сложно внедрить в конструкции, построенные из обычных компонентов, которые «расширяются» при растяжении. Такие конструкции как большие антенны и солнцезащитные экраны можно было бы запускать в космос в закрытой компактной форме, а затем «открывать» на более позднем этапе в космосе [37].

Как упоминалось ранее, ауксетические материалы обладают более высокой устойчивостью к сдвигу и скручиванию, чем обычные материалы. Эти свойства особенно важны для конструктивных элементов, которые могут разрушаться при деформации сдвига (такие как балки в зданиях, листы, используемые в самолетах или автомобилях и т. д.). Управление военно-морских исследований США показало, что чувствительность приемника гидролокатора была увеличена на порядок за счет замены неауксетической матрицы на изотропную ауксетическую матрицу [38].

Еще одним преимуществом использования ауксетических материалов является их поведение при изгибе. Как упоминалось ранее, двойная кривизна является одним из важных механизмов деформации в ауксетических материалах. Такая функция может быть использована при формировании сэндвич-панелей для компонентов самолетов и автомобилей.

В работе [39] рассматривается альтернатива преобразования аэродинамики птичьего полета (поведение крыльев) в аналогичную по аэродинамике конструкцию. Внутренний каркас конструкции (рис. 8) спроектирован таким образом, чтобы выдерживать аэродинамические нагрузки и обеспечивать достаточную жесткость конструкции крыла на изгиб и кручение. Такой элемент каркаса позволяет практически точно повторить поведение птичьего крыла при полете. Работы [40, 41] ставят перед собой немного иную задачу, однако также решают вопрос аэродинамики полета. В них рассмотрены применения ауксетических структур в качестве элементов конструкции, которые позволяют изменять структуру крыла в зависимости от типа полета. Изменяющаяся конструкция аэродинамического профиля должна иметь возможность изменять свою форму для адаптации между высоко- и низкоскоростным полетом или для управления полетом в различных скоростных режимах, тем самым повышая эффективность полета, стабильность и безопасность.



Рис. 8. Внутренний каркас аэродинамической конструкции

Статья [42] дополняет вышеупомянутые работы по аэродинамике и описывает применение оптимизации топологии на основе хиральных структур. В ней раскрывается вариативность использования различных конфигураций ауксетических структур и рациональность их применения.

Статья [43] рассматривает возможность использования ауксетических структур в качестве зацепляющего элемента (лапки) при посадке беспилотника на неустойчивую поверхность (рис. 9). Такая аналогия была взята по примеру приземления птиц на любую поверхность при помощи их лапок. Цель состояла в том, чтобы изготовить контактные модули с ауксетической формой, которые могли бы максимально увеличить их форму для формирования типичной геометрии контакта с окружающей средой.

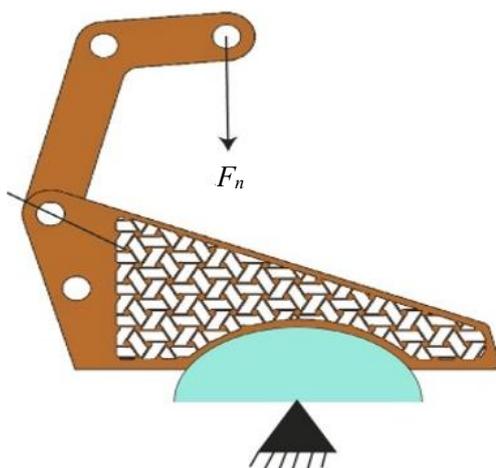


Рис. 9. Вспомогательные лапки при посадке

Была принята гексахиральная конструкция для поглощения динамических нагрузок при посадке, так чтобы общая конструкция могла быть устойчива к большинству типов поверхностей. В статье [44] приводится анализ такой конструкции и ее аэродинамики.

Статья [45] рассматривает градиентные изменяющиеся ауксетические структуры и их анализ в программе Ansys при помощи метода конечных элементов. Данная статья описывает процесс построения структур и их анализ, что позволяет дать оценку применения таких структур в различных отраслях. Рассматриваемые структуры прекрасно позиционируют себя как демпфирующие «подушки», которые гасят энергию удара.

**Заключение.** Таким образом, можно сделать вывод о том, что использование ауксетических структур – современное, динамичное, актуальное и перспективное направление развития в области метаматериалов. Обилие областей применения, вариативность исполнения и наработка исследований, таких как авиамоделирование и авиастроение, оборонная промышленность, машиностроение, биомедицина, открывают большие возможности для продуктивной работы и ее развития в современных реалиях и оригинальных решениях в сфере инженерии, аэрокосмических технологий и не только.

Перспективные структуры появляются, обновляются и дорабатываются с момента их открытия и продолжают развиваться по сей день, открывая новые возможности. Ауксетические структуры способствуют облегчению конструкций, увеличению прочности и надежности механизмов и соединений.

### Список литературы

1. Quasistatic and dynamic nanomechanical properties of HDPE reinforced with 0/1/2-dimensional carbon nanofillers based hybrid nanocomposite using nanoindentation / S. K. Sahu [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. 2018. No. 203. P. 173–184.
2. Quasistatic and dynamic nanomechanical properties of HDPE reinforced with 0/1/2-dimensional carbon nanofillers based hybrid nanocomposite using nanoindentation / N. D. Badgayan [et al.] // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2018. No. 80. P. 180–188.
3. Experimental investigation on multidimensional carbon nanofiller reinforcement in HDPE: An evaluation of mechanical performance / S. K. Sahu [et al.] // *Materials Today Processing*. 2020. No. 24. P. 415–421.
4. An insight into mechanical properties of polymer nanocomposites reinforced with multi-dimensional filler system: A state of art review / N. D. Badgayan [et al.] // *Materials Today Processing*. 2020. No. 24. P. 422–431.
5. Dynamic mechanical thermal analysis of high-density polyethylene reinforced with nano-diamond, carbon nanotube and graphite nanoplatelet / S. K. Sahu [et al.] // *Materials Science Forum* 917. 2018. P. 27–31.
6. Assessment of bulk mechanical properties of HDPE hybrid composite filled with 1D/2D nanofiller system / N. D. Badgayan [et al.] // *Materials Science Forum* 917. 2018. P. 12–16.
7. Experimental investigation on tribological properties of PTFE based composite / P. S. Kumar [et al.] // *AIP Conference Proceedings* 2148. 2019. No. 03. P. 23–32.
8. Tribological behaviour of 1D and 2D nanofiller based high density polyethylene hybrid nanocomposites: A run-in and steady state phase analysis / N. D. Badgayan [et al.] // *Wear*. 2017. No. 376–377. P. 1379–1390.
9. Sahu S. K., Badgayan N. D., Sreekanth P. S. R. Understanding the influence of contact pressure on the wear performance of HDPE/multi-dimensional carbon filler-based hybrid polymer nanocomposites // *Wear*. 2019. No. 438–439. P. 1–10.
10. Evaluation of Dynamic Mechanical and Thermal Behavior of HDPE Reinforced with MWCNT/h-BNNP: An Attempt to Find Possible Substitute for a Metallic Knee in Transfemoral Prosthesis / N. D. Badgayan [et al.] // *International Journal of Thermophysics*. 2019. No. 40. P. 1–20.

11. Influence of cell size on out of plane stiffness and in-plane compliance character of the sandwich beam made with tunable PCTPE nylon honeycomb core and hybrid polymer nanocomposite skin / S. K. Sahu [et al.] // *International Journal of Mechanical Sciences*. 2018. No. 148. P. 284–292.
12. Sahu S. K., Badgayan N. D., Sreekanth P. S. R. Numerical investigation on the effect of wall thickness on quasistatic crushing properties of nylon honeycomb structure // *Materials Today: Proceedings*. 2019. No. 12. P. 351–362. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.12.351.
13. Usami T., Ge H. B. Analyzing the strength and ductility of plated structures // *Civil and Structural Engineering*. 2022. No. 1. P. 365–401.
14. Surjadi J. U., Gao L. Mechanical Metamaterials and Their Engineering Applications // *Advanced Engineering Materials*. 2019. No. 21. P. 1–21.
15. Evans K. E., Alderson K. L. Auxetic materials: the positive side of being negative // *Engineering Science and Education*. 2000. No. 5. P. 148–154.
16. Evans K. E., Alderson A. Auxetic materials: Functional materials and structures from lateral thinking // *Advanced Materials*. 2000. Vol. 12, no. 9. P. 617–628.
17. Evans K. E. Tailoring the negative Poisson's ratio // *Chemistry & Industry*. 1990. Vol. 20. P. 654–657.
18. Liquid-crystal-elastomer-based dissipative structures by digital light processing 3D printing / N. A. Traugott [et al.] // *Advanced Materials*. 2020. No. 1. P. 797–809. DOI: 10.1002/adma.202000797.
19. Electroconductive melt electrowritten patches matching the mechanical anisotropy of human myocardium / D. Olvera [et al.] // *Advanced Functional Materials*. 2020. No. 9. P. 880–892. DOI: 10.1002/adfm.201909880.
20. Auxetic cardiac patches with tunable mechanical and conductive properties toward treating myocardial infarction / M. Kapnisi [et al.] // *Advanced Functional Materials*. 2018. No. 1. P. 618–627. DOI: 10.1002/adfm.201800618.
21. A novel auxetic structure-based bone screw design: tensile mechanical characterization and pullout fixation strength evaluation / Y. Yao [et al.] // *Materials and Design*. 2020. No. 188. P. 424–431. DOI: 10.1016/j.matdes.2019.108424.
22. Rationally designed meta-implants: a combination of auxetic and conventional meta-biomaterials / H. M. A. Kolken [et al.] // *Materials Horizons*. 2018. No. 5 (1). P. 28–35.
23. 4D printing of personalized shape memory polymer vascular stents with negative Poisson's ratio structure: a preliminary study / C. Lin [et al.] // *Science China Technological Sciences*. 2020. No. 63 (4). P. 578–588.
24. Pluripotent stem cell expansion and neural differentiation in 3-D scaffolds of tunable Poisson's ratio / Y. Yan [et al.] // *Acta Biomaterialia*. 2017. No. 49. P. 192–203.
25. Liu Q. Literature Review: Materials with Negative Poisson's Ratios and Potential Applications to Aerospace and Defence // *Materials World*. 2000. Vol. 8. P. 12–14.
26. Garber A. M. Pyrolytic materials for thermal protection systems // *Aerospace Engineering*. 1963. Vol. 22. P. 126–137.
27. McMullan P. J., Kumar S., Griffin A. C. Textile fibres engineered from molecular auxetic polymers // *Institute of Technology*. 2004. P. 28.
28. Lakes R. S. Polyhedron cell structure and method of making same // *International Patent Publication*. 1987. No. WO88/00523. P. 7.
29. Lakes R. S. Advances in negative Poisson's ratio materials // *Advanced Materials*. 1993. Vol. 5. P. 293–296.
30. Choi J. B., Lakes R. S. Design of a fastener based on negative Poisson's ratio foam // *Cellular Polymers*. 1991. Vol. 10. P. 205–212.
31. Prous G. Z. Solutions for a safe landing are on the horizon // *DSTO Connections*. 2005. No. 98. P. 3.
32. Grima J. N., Alderson A., Evans K. E. An alternative explanation for the negative Poisson's ratios in auxetic foams // *Journal of the Physical Society of Japan*. 2005. Vol. 74, no. 4. P. 1341–1342.

33. Smith W. A. Optimizing electromechanical coupling in piezocomposites using polymers with negative Poisson's ratio // IEEE. 1991. P. 661–666.
34. Jones D. I. G. Handbook of viscoelastic vibration damping. New York: John Wiley & Sons. Ltd., 2001. 416 p.
35. Mark A. G., Palagi S. Auxetic metamaterial simplifies soft robot design // IEEE. 2016. No. 74. P. 877–886. DOI: 10.1109/ICRA.2016.7487701.
36. Jin X., Hou C. Investigation on the static and dynamic behaviors of non-pneumatic tires with honeycomb spokes // Composite Structures. 2017. P. 27.
37. Energy absorption and self-sensing performance of 3D printed CF/PEEK cellular composites Deshpande / J. J. Andrew [et al.] // Materials & Design. 2021. No. 208. P. 1–32.
38. Compressive behavior of auxetic structural metamaterial for lightweight construction using ANSYS static structural analysis / M. Shrutia [et al.] // Materials Today: Proceedings. 2021. Vol. 38. P. 12–17. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.05.410.
39. Budarapu P. R., Sudhir Sastry Y. B., Natarajan R. Design concepts of an aircraft wing: composite and morphing airfoil with auxetic structures // Aerospace Engineering. 2016. No. 3. P. 52–67. DOI: 10.1007/S11709-016-0352-Z.
40. Morphing skins / C. Thill [et al.] // Aeronautical Journal. 2008. No. 112 (1129). P. 117–139.
41. Mechanical design and multifunctional applications of chiral mechanical metamaterials: a review / W. Wu [et al.] // Materials and Design. 2019. No. 180. P. 1–34.
42. Arredondo-Soto M., Cuan-Urquizo E., Gómez-Espinosa A. A Review on Tailoring Stiffness in Compliant Systems, via Removing Material: Cellular Materials and Topology Optimization // Applied Sciences. 2021. No. 11 (8). P. 1–23.
43. Magesh M., Jawahar P. K. Examination of shape memory polymer-auxetic landing gears on landing approach for quadcopter // Materials Today Proceedings. 2021. No. 47 (3). P. 1–18.
44. Magesh M., Jawahar P. K. Aerodynamics of Drones with Auxetic Landing Gears During Perching Conditions // International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering. 2019. Vol. 9. P. 25–34.
45. Najafi M., Ahmadi H., Liaghat G. Experimental investigation on energy absorption of auxetic structures // Materials Today Proceedings. 2020. No. 34 (4792). P. 241–263.

## References

1. Sahu S. K., Badgayan N. D., Samanta S., Sreekanth P. S. R. Quasistatic and dynamic nanomechanical properties of HDPE reinforced with 0/1/2-dimensional carbon nanofillers based hybrid nanocomposite using nanoindentation. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, no. 203, pp. 173–184.
2. Badgayan N. D., Sahu S. K., Samanta S., Sreekanth P. S. R. Quasistatic and dynamic nanomechanical properties of HDPE reinforced with 0/1/2-dimensional carbon nanofillers based hybrid nanocomposite using nanoindentation. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2018, no. 80, pp. 180–188.
3. Sahu S. K., Badgayan N. D., Samanta S., Sreekanth P. S. R. Experimental investigation on multidimensional carbon nanofiller reinforcement in HDPE: An evaluation of mechanical performance. *Materials Today Processing*, 2020, no. 24, pp. 415–421.
4. Badgayan N. D., Sahu S. K., Samanta S., Sreekanth P. S. R. An insight into mechanical properties of polymer nanocomposites reinforced with multidimensional filler system: A state of art review. *Materials Today Processing*, 2020, no. 24, pp. 422–431.
5. Sahu S. K., Badgayan N. D., Samanta S., Sreekanth P. S. R. Dynamic mechanical thermal analysis of high-density polyethylene reinforced with nanodiamond, carbon nanotube and graphite nanoplatelet. *Materials Science Forum 917*, 2018, pp. 27–31.

6. Badgayan N. D., Sahu S. K., Samanta S., Sreekanth P. S. R. Assessment of bulk mechanical properties of HDPE hybrid composite filled with 1D/2D nanofiller system. *Materials Science Forum* 917, 2018, pp. 12–16.
7. Kumar P. S., Vinayak M. S., Vaishak V. N., Deepthi P. Experimental investigation on tribological properties of PTFE based composite. *AIP Conference Proceedings* 2148, 2019, no. 03, pp. 23–32.
8. Badgayan N. D., Samanta S., Sahu S. K., Siva S. B. V., Sadasivuni K. K., Sahu D., Sreekanth P. S. R. Tribological behaviour of 1D and 2D nanofiller based high density polyethylene hybrid nanocomposites: A run-in and steady state phase analysis. *Wear*, 2017, no. 376–377, pp. 1379–1390.
9. Sahu S. K., Badgayan N. D., Sreekanth P. S. R. Understanding the influence of contact pressure on the wear performance of HDPE/multi-dimensional carbon filler-based hybrid polymer nanocomposites. *Wear*, 2019, no. 438–439, pp. 1–10.
10. Badgayan N. D., Sahu S. K., Samanta S., Sreekanth P. S. R. Evaluation of Dynamic Mechanical and Thermal Behavior of HDPE Reinforced with MWCNT/h-BNNP: An Attempt to Find Possible Substitute for a Metallic Knee in Transfemoral Prosthesis. *International Journal of Thermophysics*, 2019, no. 40, pp. 1–20.
11. Sahu S. K., Badgayan N. D., Samanta S., Sahu D., Sreekanth P. S. R. Influence of cell size on out of plane stiffness and in-plane compliance character of the sandwich beam made with tunable PCTPE nylon honeycomb core and hybrid polymer nanocomposite skin. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2018, no. 148, pp. 284–292.
12. Sahu S. K., Badgayan N. D., Sreekanth P. S. R. Numerical investigation on the effect of wall thickness on quasistatic crushing properties of nylon honeycomb structure. *Materials Today: Proceedings*, 2019, no. 12, pp. 351–362. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.12.351.
13. Usami T., Ge H. B. Analyzing the strength and ductility of plated structures. *Civil and Structural Engineering*, 2022, no. 1, pp. 365–401.
14. Surjadi J. U., Gao L. Mechanical Metamaterials and Their Engineering Applications. *Advanced Engineering Materials*, 2019, no. 21, pp. 1–21.
15. Evans K. E., Alderson K. L. Auxetic materials: the positive side of being negative. *Engineering Science and Education*, 2000, no. 5, pp. 148–154.
16. Evans K. E., Alderson A. Auxetic materials: Functional materials and structures from lateral thinking. *Advanced Materials*, 2000, vol. 12, no. 9, pp. 617–628.
17. Evans K. E. Tailoring the negative Poisson's ratio. *Chemistry & Industry*, 1990, vol. 20, pp. 654–657.
18. Traugott N. A., Mistry D., Luo C., Yu K. Liquid-crystal-elastomer-based dissipative structures by digital light processing 3D printing. *Advanced Materials*, 2020, no. 1, pp. 797–809. DOI: 10.1002/adma.202000797.
19. Olvera D., Sohrabi Molina M., Henty G., Monaghan M. G. Electroconductive melt electrowritten patches matching the mechanical anisotropy of human myocardium. *Advanced Functional Materials*, 2020, no. 9, pp. 880–892. DOI: 10.1002/adfm.201909880.
20. Kapnisi M., Mansfield C., Marijon C., Guex A. G., Perbellini F., Bardy I., Humphrey E. J., Puetzer J. L., Mawad D., Koutsogeorgis D. C., Stuckey D. J., Terracciano C. M., Harding S. E., Stevens M. M. Auxetic cardiac patches with tunable mechanical and conductive properties toward treating myocardial infarction. *Advanced Functional Materials*, 2018, no. 1, pp. 618–627. DOI: 10.1002/adfm.201800618.
21. Yao Y., Wang L., Li J., Tian S. A novel auxetic structure-based bone screw design: tensile mechanical characterization and pullout fixation strength evaluation. *Materials and Design*, 2020, no. 188, pp. 424–431. DOI: 10.1016/j.matdes.2019.108424.
22. Kolken H. M. A., Janbaz S., Leeflang M., Lietaert K. Rationally designed meta-implants: a combination of auxetic and conventional meta-biomaterials. *Materials Horizons*, 2018, no. 5 (1), pp. 28–35.
23. Lin C., Zhang L., Liu Y., Liu L., Leng J. 4D printing of personalized shape memory polymer vascular stents with negative Poisson's ratio structure: a preliminary study. *Science China Technological Sciences*, 2020, no. 63 (4), pp. 578–588.

24. Yan Y., Li Y., Song L., Zeng C., Li G. Pluripotent stem cell expansion and neural differentiation in 3-D scaffolds of tunable Poisson's ratio. *Acta Biomaterialia*, 2017, no. 49, pp. 192–203.
25. Liu Q. Literature Review: Materials with Negative Poisson's Ratios and Potential Applications to Aerospace and Defence. *Materials World*, 2000, vol. 8, pp. 12–14.
26. Garber A. M. Pyrolytic materials for thermal protection systems. *Aerospace Engineering*, 1963, vol. 22, pp. 126–137.
27. McMullan P. J., Kumar S., Griffin A. C. Textile fibres engineered from molecular auxetic polymers. *Institute of Technology*, 2004, p. 28.
28. Lakes R. S. Polyhedron cell structure and method of making same. *International Patent Publication*, 1987, no. WO88/00523, p. 7.
29. Lakes R. S. Advances in negative Poisson's ratio materials. *Advanced Materials*, 1993, vol. 5, pp. 293–296.
30. Choi J. B., Lakes R. S. Design of a fastener based on negative Poisson's ratio foam. *Cellular Polymers*, 1991, vol. 10, pp. 205–212.
31. Prous G. Z. Solutions for a safe landing are on the horizon. *DSTO Connections*, 2005, no. 98, p. 3.
32. Grima J. N., Alderson A., Evans K. E. An alternative explanation for the negative Poisson's ratios in auxetic foams. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2005, vol. 74, no. 4, pp. 1341–1342.
33. Smith W. A. Optimizing electromechanical coupling in piezocomposites using polymers with negative Poisson's ratio. *IEEE*, 1991, pp. 661–666.
34. Jones D. I. G. Handbook of viscoelastic vibration damping. New York, John Wiley & Sons. Ltd., 2001. 416 p.
35. Mark A. G., Palagi S. Auxetic metamaterial simplifies soft robot design. *IEEE*, 2016, no. 74, pp. 877–886. DOI: 10.1109/ICRA.2016.7487701.
36. Jin X., Hou C. Investigation on the static and dynamic behaviors of non-pneumatic tires with honeycomb spokes. *Composite Structures*, 2017, p. 27.
37. Andrew J. J., Alhashmi H., Schiffer A., Kumar S. Energy absorption and self-sensing performance of 3D printed CF/PEEK cellular composites Deshpande. *Materials & Design*, 2021, no. 208, pp. 1–32.
38. Shrutia M., Hemanth N. S., Bagdayan N. D., Sahu S. K. Compressive behavior of auxetic structural metamaterial for lightweight construction using ANSYS static structural analysis. *Materials Today: Proceedings*, 2021, vol. 38, pp. 12–17. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.05.410.
39. Budarapu P. R., Sudhir Sastry Y. B., Natarajan R. Design concepts of an aircraft wing: composite and morphing airfoil with auxetic structures. *Aerospace Engineering*, 2016, no. 3, pp. 52–67. DOI: 10.1007/S11709-016-0352-Z.
40. Thill C., Etches J., Bond I. P., Potter K. Morphing skins. *Aeronautical Journal*, 2008, no. 112 (1129), pp. 117–139.
41. Wu W., Hu W., Qian G., Liao H., Xu., Berto F. Mechanical design and multifunctional applications of chiral mechanical metamaterials: a review. *Materials and Design*, 2019, no. 180, pp. 1–34.
42. Arredondo-Soto M., Cuan-Urquizo E., Gómez-Espinosa A. A Review on Tailoring Stiffness in Compliant Systems, via Removing Material: Cellular Materials and Topology Optimization. *Applied Sciences*, 2021, no. 11 (8), pp. 1–23.
43. Magesh M., Jawahar P. K. Examination of shape memory polymer-auxetic landing gears on landing approach for quadcopter. *Materials Today Proceedings*, 2021, no. 47 (3), pp. 1–18.
44. Magesh M., Jawahar P. K. Aerodynamics of Drones with Auxetic Landing Gears During Perching Conditions. *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering*, 2019, vol. 9, pp. 25–34.
45. Najafi M., Ahmadi H., Liaghat G. Experimental investigation on energy absorption of auxetic structures. *Materials Today Proceedings*, 2020, no. 34 (4792), pp. 241–263.

### Информация об авторах

**Говоровский Вадим Олегович** – аспирант кафедры полимерных и композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: govov746@gmail.com.

**Прокопчук Николай Романович** – член-корреспондент НАН Беларуси, заслуженный деятель науки Республики Беларусь, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных и композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: prli171951@gmail.com. SPIN-код: 3126-7297. Scopus ID: 7005521371. ORCID: 0000-0001-7290-1199. ResearcherID: ABA-5557-2020.

**Любимов Александр Геннадьевич** – кандидат технических наук, доцент, докторант кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: lubimov@belstu.by. Scopus ID: 56861963200. ORCID: 0000-0002-0229-9937. ResearcherID: H-5492-2016.

**Касперович Ольга Михайловна** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных и композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: kasperovichvolha@yandex.by. SPIN-код: 7558-2597. Scopus ID: 6504122970. ORCID: 0000-0002-1203-5206.

### Information about the authors

**Govorovskiy Vadim Olegovich** – PhD student, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: govov746@gmail.com.

**Prokopchuk Nikolay Romanovich** – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Honored Scientist of the Republic of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: prli171951@gmail.com. SPIN code: 3126-7297. Scopus ID: 7005521371. ORCID: 0000-0001-7290-1199. ResearcherID: ABA-5557-2020.

**Liubimau Aleksandr Gennad'yevich** – PhD (Engineering), Associate Professor, post-doctoral student, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lubimov@belstu.by. Scopus ID: 56861963200. ORCID: 0000-0002-0229-9937. ResearcherID: H-5492-2016.

**Kasperovich Volha Mikhaylovna** – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kasperovichvolha@yandex.by. SPIN code: 7558-2597. Scopus ID: 6504122970. ORCID: 0000-0002-1203-5206.

*Поступила 05.12.2025*

УДК 678.046.3

**С. С. Масейков<sup>1,2</sup>, А. В. Касперович<sup>2</sup>, В. В. Боброва<sup>2</sup>,  
Р. С. Колосовский<sup>2</sup>, В. С. Францкевич<sup>2</sup>, Д. Н. Боровский<sup>2</sup>,  
С. Г. Тихомиров<sup>3</sup>, О. В. Карманова<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>ЗАО «Амкодор-Эластомер»

<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет

<sup>3</sup>Воронежский государственный университет инженерных технологий

## **ВЛИЯНИЕ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ИЗ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА СВОЙСТВА МОДЕЛЬНЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ КАУЧУКА ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ**

В работе исследована возможность частичной и полной замены компонентов вулканизирующей системы (альтакс, цинковые белила, сера, гуанидин Ф, стеариновая кислота) в модельных эластомерных композициях на основе изопренового каучука СКИ-3 на технологически активную добавку (ТАД-ЖК). Добавка представляет собой органоминеральный комплекс на основе смеси жирных кислот и бентонита, полученный из вторичных продуктов рафинации подсолнечного масла при введении сернокислого алюминия и ферментного препарата производства ООО «Совтех» (г. Воронеж, Российская Федерация). Установлено, что частичная замена (до 30%) большинства компонентов, кроме стеариновой кислоты, на ТАД-ЖК приводит к значительному снижению вязкости по Муни (до 60,2%). При высоких дозировках (более 50%) и замене стеариновой кислоты во всех исследуемых дозировках наблюдается увеличение вязкости до 38,5%. Применение ТАД-ЖК повышает технологическую безопасность процесса вулканизации (увеличивается время начала вулканизации до 57,3%) и сокращает время оптимума вулканизации в 6,5 раза. Показано, что полная замена серы и гуанидина Ф на технологически активную добавку делает процесс вулканизации невозможным. Использование ТАД-ЖК способствует повышению прочности при растяжении (до 23,4%) и относительного удлинения при разрыве при незначительном изменении твердости по Шору А. Исследуемая ТАД-ЖК является эффективным модификатором для резин на основе СКИ-3, позволяющим целенаправленно регулировать их технологические и прочностные свойства. Для достижения заданных результатов необходим точный подбор дозировки и замещаемого компонента.

**Ключевые слова:** технологически активная добавка, изопреновый синтетический каучук, резиновая смесь, вязкость по Муни, кинетика вулканизации, прочность.

**Для цитирования:** Масейков С. С., Касперович А. В., Боброва В. В., Колосовский Р. С., Францкевич В. С., Боровский Д. Н., Тихомиров С. Г., Карманова О. В. Влияние органоминерального комплекса из вторичных материалов на свойства модельных эластомерных композиций на основе каучука общего назначения // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, полимерное материаловедение. 2026. № 1 (301). С. 105–119.

DOI: 10.52065/2520-2669-2026-301-10.

**S. S. Maseykov<sup>1,2</sup>, A. V. Kasperovich<sup>2</sup>, V. V. Bobrova<sup>2</sup>,  
R. S. Kolosovsky<sup>2</sup>, V. S. Frantskevich<sup>2</sup>, D. N. Borovsky<sup>2</sup>,  
S. G. Tikhomirov<sup>3</sup>, O. V. Karmanova<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>JSC “Amkodor-Elastomer”

<sup>2</sup>Belarusian State Technological University

<sup>3</sup>Voronezh State University of Engineering Technologies

## **THE INFLUENCE OF ORGANOMINERAL COMPLEX FROM SECONDARY MATERIALS ON THE PROPERTIES OF MODEL ELASTOMER COMPOSITIONS BASED ON GENERAL-PURPOSE RUBBER**

This study investigated the possibility of partially and completely replacing vulcanization system components (Altax, zinc oxide, sulfur, guanidine F, and stearic acid) in model elastomer composites based on SKI-3 isoprene rubber with a technologically active additive (TAA-FA). The additive is an organomineral complex based on a mixture of fatty acids and bentonite, obtained from sunflower oil refining

byproducts with the addition of aluminum sulfate and an enzyme preparation manufactured by PC “Sovtekh” (Voronezh, Russian Federation). It was found that partial replacement (up to 30%) of most components, except stearic acid, with TAA-FA leads to a significant reduction in Mooney viscosity to 60.2%. At high dosages (over 50%) and replacement of stearic acid at all dosages studied, an increase in viscosity of up to 38.5% is observed. The use of TAA-FA improves the technological safety of the vulcanization process (increasing the onset of vulcanization time by up to 57.3%) and reduces the optimum vulcanization time by 6.5 times. It has been shown that the complete replacement of sulfur and guanidine F with a technologically active additive makes the vulcanization process impossible. The use of TAA-FA increases tensile strength (up to 23.4%) and elongation at break with an insignificant change in Shore A hardness. The studied TAA-FA is an effective modifier for SKI-3-based rubbers, allowing for targeted adjustment of their technological and strength properties. To achieve the desired results, precise selection of the dosage and the component being replaced is necessary.

**Keywords:** technologically active additive, isoprene synthetic rubber, rubber compound, Mooney viscosity, vulcanization kinetics, strength.

**For citation:** Maseykov S. S., Kasperovich A. V., Bobrova V. V., Kolosovsky R. S., Frantskevich V. S., Borovsky D. N., Tikhomirov S. G., Karmanova O. V. The influence of organomineral complex from secondary materials on the properties of model elastomer compositions based on general-purpose rubber. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Polymer Materials Science*, 2026, no. 1 (301), pp. 105–119 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2026-301-10.

**Введение.** В настоящее время наполнители обычно добавляют в резиновые матрицы для улучшения их физических свойств, снижения стоимости и придания цвета данным композициям. Дисперсные наполнители подразделяются на три основные категории: малоусиливающие, полуусиливающие, или расширяющие, и усиливающие наполнители [1–3]. Усиление является одной из важнейших технологий [4], которая подразумевает улучшение резиновых композиций, связанное с повышением модуля упругости, прочности на разрыв, сопротивления разрыву и истиранию [5].

Природные глины широко используются в качестве наполнителей в различных резиновых матрицах благодаря своей распространенности, низкой стоимости и относительно высокой чистоте, что делает композиции резина – глина новым классом материалов [6, 7]. Бентонит – это тип глины, в основном состоящий из монтмориллонита, природного глинистого минерала, который часто используется в производстве полимерных материалов. Его высокая набухаемость обеспечивает его расслаивание. Частицы бентонита, диспергированные в полимерной матрице, классифицируются как наполнители и способны модифицировать и улучшать некоторые свойства полимера, такие как модуль упругости, прочность, термостойкость и срок службы при повышенных температурах, негорючесть и газопроницаемость, даже при низком процентном содержании [8].

До настоящего времени применение глинистых минералов в резиновых изделиях оставалось сложной задачей, решение которой позволило бы добиться высоких эксплуатационных характеристик резиновых изделий, заменив традиционные резиновые наполнители, такие как технический углерод и диоксид кремния. Гидрофильная природа очищенного  $\text{Na}^+$  или  $\text{Ca}^{+2}$  монтмориллонита делала эти материалы несовместимыми с гидрофобной резиновой матрицей, что приводило к неудовлетворительным свойствам композитов при их смешивании. Большинство предыдущих исследований было сосредоточено на изменении поверхностного характера глинистых минералов посредством реакций катионного обмена для достижения достаточной органофильности, нахождении оптимального количества глинистых минералов в различных резиновых матрицах и попытках обнаружить интеркалированные и расслоенные структуры глинистых минералов с помощью рентгеновской дифракции и морфологических исследований. Хотя модифицированный монтмориллонит частично диспергировался в полярных каучуках, таких как нитрильный каучук и хлоропреновый каучук [9], его диспергирование в неполярных каучуках, таких как натуральный, бутадиенстирольный, этиленпропилендиеновый и бутадиеновый, было весьма неудовлетворительным.

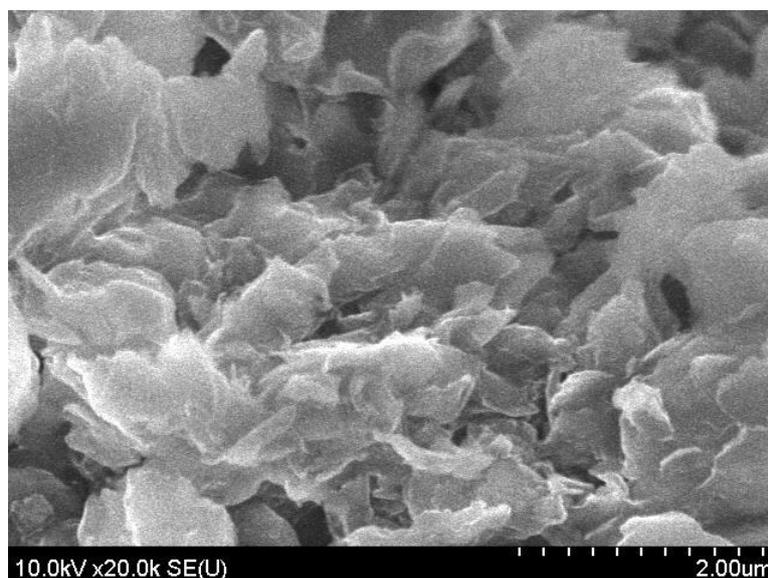
Для получения композита резина – глинистая минеральная смесь с желаемым улучшением свойств слои глинистых минералов должны быть хорошо разделены и равномерно распределены по всей резиновой матрице [10–12].

Интеркаляция органического поверхностно-активного вещества между слоями бентонита не только изменяет свойства поверхности с гидрофильных на гидрофобные, но и значительно увеличивает базальное расстояние между слоями [13, 14]. Среди различных взаимодействий глины с органическими веществами явление интеркаляции привлекло значительное внимание в последние несколько лет [15–17]. Интеркаляция привела к разработке специальных глинистых минералов с улучшенными поверхностными и структурными свойствами, которые нашли широкое применение в области полимерных композитов [18, 19]. А. Das с соавторами [10] сообщали об интеркаляции жирных кислот в слои глинистых минералов и последующем достижении большего межслоевого пространства глинистых минералов, чтобы минимизировать межслоевые взаимодействия и, таким образом, улучшить расслаивание частиц глинистых минералов в матрице натурального каучука. Кроме того, жирные кислоты в межслоевом пространстве могут участвовать в сшивке серой сегментов полимерной цепи, захваченных в межслоевом пространстве, что, возможно, может привести к получению резиновых композитов с высокими физическими свойствами [20, 21].

**Основная часть.** Целью исследования является установление влияния технологически активной добавки (ТАД-ЖК) при частичной и полной замене отдельных ингредиентов вулканизирующей группы на реологические, кинетические, физико-механические и структурные характеристики модельных эластомерных композиций на основе синтетического изопренового каучука общего назначения СКИ-3.

Применяемая в данной работе ТАД-ЖК представляет собой органоминеральный комплекс на основе смеси жирных кислот и природного бентонита, полученный модификацией сопутствующих продуктов рафинации масла подсолнечника при введении сернокислого алюминия и ферментного препарата (ООО «Совтех», г. Воронеж, Российская Федерация) [22].

Морфологию и структуру образца ТАД-ЖК (рисунок) анализировали на сканирующем растровом электронном микроскопе S-4800 (Hitachi, Япония). Отличительной особенностью исследуемой добавки является наличие плоских, чешуйчатых, слоистых пластин, которые характерны для монтмориллонита. Пластины монтмориллонита очень тонкие, имеют нерегулярный профиль с тенденцией к агрегации в процессе высыхания и демонстрируют хорошую способность к расслаиванию при контакте с водой. Укладка этих пластин регулируется относительно слабыми полярными силами и силами Ван-дер-Ваальса [23].



SEM-изображение технологически активной добавки

Элементный состав исследуемой ТАД-ЖК, а также процентный состав жирных кислот, входящих в состав данной добавки, представлены в работе [24].

Для оценки возможности применения технологически активной добавки в качестве частичной замены отдельных ингредиентов вулканизирующей группы, а также для установления влияния данной замены на технологические, прочностные и структурные характеристики резин были изготовлены модельные резиновые смеси на основе изопренового каучука (СКИ-3) общего назначения [25].

На основании ранее проведенных исследований [24] в данной работе в рецептурах модельных резиновых смесей осуществлялась различная процентная замена (10, 30, 50, 70 и 100% от общей дозировки) отдельных компонентов вулканизирующей группы (сера, альтакс, цинковые белила, стеариновая кислота, гуанидин Ф) на ТАД-ЖК. Технологически активная добавка дозировалась в соответствии с уменьшением дозировки вулканизирующей группы.

Оценка технологических свойств резиновых смесей во многом базируется на определении их вязкости по Муни [26]. Данный параметр является индикатором сопротивления материала деформации при течении с заданной скоростью на различных этапах технологического процесса [27]. Определение пластоэластических свойств резиновых смесей выполнялось на сдвиговом дисковом вискозиметре MV2000 в соответствии с ГОСТ 10722–76 [28]. В табл. 1 приведены результаты исследований по определению вязкости по Муни исследуемых эластомерных композиций с различным содержанием технологически активной добавки.

Таблица 1. Вязкость по Муни резиновых смесей

Наименование компонента вулканизирующей группы	↓, %	Вязкость по Муни, усл. ед. Муни
Исходная смесь	–	8,3
Альтакс	10	5,4
	30	5,6
	50	13,3
	70	13,4
	100	13,5
Цинковые белила	10	4,3
	30	5,4
	50	9,6
	70	10,2
	100	10,4
Сера	10	3,3
	30	5,3
	50	9,4
	70	11,2
	100	13,3
Стеариновая кислота	10	9,1
	30	9,0
	50	9,3
	70	12,2
	100	13,2
Гуанидин Ф	10	4,4
	30	5,8
	50	12,4
	70	12,9
	100	13,5

Примечание. ↓ – процентная замена компонентов вулканизирующей группы в резиновых смесях на ТАД-ЖК.

Определено, что частичная замена (до 30%) отдельных компонентов вулканизирующей системы (кроме стеариновой кислоты) на технологически активную добавку в модельных эластомерных композициях на основе каучука общего назначения СКИ-3 приводит к снижению значений показателя вязкости по Муни резиновых смесей до 34,9% при замене альтакса, до 48,2% при замене цинковых белил, до 60,2% при замене серы и до 47,0% при замене гуанидина Ф по сравнению с исходной смесью. Снижение вязкости исследуемых резин, вероятно, обусловлено эффектом пластификации за счет жирных кислот, входящих в состав ТАД-ЖК [29]. Стоит отметить, что при частичной и полной замене стеариновой кислоты на ТАД-ЖК показатель вязкости по Муни исследуемых резиновых смесей увеличивается на 9,6–59,0% в сравнении с исходной смесью.

В случае увеличения процентной замены отдельных компонентов вулканизирующей группы на ТАД-ЖК (свыше 50%) определено повышение показателя вязкости по Муни. Так, значение вязкости для исходной смеси составляет 8,3 усл. ед. Муни, а для смесей, содержащих ТАД-ЖК, находится в диапазоне от 9,4 до 13,5 усл. ед. Муни. Бентонит, входящий в состав ТАД-ЖК, как и другие глины, обладает высокой способностью к образованию межмолекулярных взаимодействий, таких как водородные связи и ван-дер-ваальсовы силы. Модификация бентонита жирными кислотами может изменить его химическую совместимость с непрерывной фазой полимерной матрицы, что способствует более сильному взаимодействию между компонентами смеси, что в свою очередь может увеличить вязкость резиновой смеси [30]. Кроме того, введение высокого количества ТАД-ЖК в резиновую матрицу может приводить к образованию более сложной структуры благодаря образованию сетки частиц бентонита, которая ухудшит подвижность цепей полимера и тем самым увеличит значения показателя вязкости смеси [31].

Вулканизация представляет собой процесс образования трехмерной пространственной сетки цепных макромолекул. При этом в полимерной матрице возникают химические связи между макромолекулами, обусловленные химической реакцией агента вулканизации или энергетического фактора. Процесс вулканизации приводит к образованию вулканизационных узлов (поперечных связей). Поперечные связи ограничивают перемещения макромолекул при механическом воздействии [32].

Основные кинетические параметры вулканизации исследуемых резиновых смесей представлены в табл. 2. Определение кинетики вулканизации резиновых смесей проводилось на реометре ODR2000 фирмы Alpha Technologies согласно ГОСТ 12535–84 [33].

Установлено, что при введении ТАД-ЖК в резиновые смеси на основе СКИ-3 взамен отдельных компонентов вулканизирующей группы, а именно: альтакса, цинковых белил и серы, в дозировке до 30% значения минимального крутящего момента, характеризующего вязкость смесей при заданной температуре ( $M_L$ ), уменьшается до 26,1; 42,9 и 9,9% соответственно. Снижение вязкости по Муни, вероятно, может быть обусловлено пластифицирующим эффектом жирных кислот, входящих в состав исследуемой добавки [34]. В случае увеличения процентной замены компонентов вулканизирующей группы на исследуемую добавку наблюдается повышение показателя  $M_L$  до 29,1%, что, возможно, обусловлено тем, что при повышенных дозировках может наблюдаться эффект усиления, который происходит за счет взаимодействия между бентонитовой глиной, входящей в состав ТАД-ЖК, и молекулами каучука, что, в свою очередь, ограничивает подвижность молекулярных цепей [35, 36]. Также стоит отметить, что при замене ускорителя вулканизации (гуанидина Ф) на ТАД-ЖК во всех исследуемых дозировках уменьшается показатель  $M_L$  до 19,3%, в случае замены активатора вулканизации (стеариновой кислоты) наблюдается обратный эффект – значения минимального крутящего момента увеличиваются на 5,0–24,8%. Применение технологически активной добавки в качестве замены различных компонентов вулканизирующей группы в рецептурах исследуемых резиновых смесей оказывает различное влияние на показатель минимального крутящего момента ( $M_H$ ). Так, при замене альтакса и серы во всех исследуемых дозировках наблюдается снижение показателя  $M_H$  до 14,6 и 43,6% соответственно.

Таблица 2. Вулканизационные показатели резиновых смесей на основе СКИ-3

Наименование компонента вулканизирующей группы	↓, %	$M_L$ , дН · м	$M_H$ , дН · м	$t_{S2}$ , мин	$t_{90}$ , мин	$\Delta M$ , дН · м
Исходная смесь	–	1,61	15,73	1,31	37,22	14,12
Альтакс	10	1,19	14,77	1,29	31,30	13,58
	30	1,53	15,22	1,35	29,27	13,69
	50	2,09	15,60	1,62	35,96	13,51
	70	1,85	13,63	1,68	34,52	11,78
	100	2,09	13,44	1,91	14,78	11,36
Цинковые белила	10	0,92	15,66	1,28	23,70	14,74
	30	1,20	16,46	1,29	23,71	15,26
	50	1,79	18,10	1,21	19,97	16,31
	70	1,73	15,96	1,25	13,60	14,23
	100	1,65	8,14	1,21	12,83	6,49
Сера	10	1,45	14,40	1,79	10,90	12,95
	30	1,47	12,29	1,46	9,43	10,82
	50	1,65	11,62	1,54	26,76	9,97
	70	1,76	8,87	1,68	32,53	7,11
	100	1,81	–	–	–	–
Стеариновая кислота	10	1,84	15,20	1,89	12,32	13,36
	30	1,69	15,72	1,32	20,06	14,03
	50	2,01	17,93	1,59	30,16	15,92
	70	1,79	16,80	1,43	26,80	15,01
	100	1,97	16,84	1,24	4,31	14,87
Гуанидин Ф	10	1,59	16,57	1,37	29,53	14,98
	30	1,65	17,23	1,35	6,17	15,58
	50	1,50	18,74	1,92	9,14	17,24
	70	1,30	17,34	2,06	5,75	16,04
	100	1,45	–	–	–	–

*Примечание.* ↓ – процентная замена компонентов вулканизирующей группы в резиновых смесях на ТАД-ЖК;  $M_L$  – минимальный крутящий момент, дН · м;  $M_H$  – максимальный крутящий момент, дН · м;  $t_{S2}$  – время начала вулканизации, определяемое увеличением минимального крутящего момента на 2 дН · м, мин;  $t_{90}$  – время достижения оптимальной степени вулканизации, мин;  $\Delta M$  – разность между максимальным и минимальным крутящими моментами, дН · м.

В случае замены 70% цинковых белил и гуанидина Ф, а также полной замены стеариновой кислоты определено увеличение максимального крутящего момента до 19,1%. Различия в значениях показателя  $M_H$ , вероятно, обусловлены тем, что компоненты резиновой смеси как на стадии смешения, так и в процессе вулканизации могут образовывать физические и химические связи, комбинация которых может существенно повлиять на технологические характеристики резиновых смесей и физико-механические свойства вулканизатов.

Частичная замена отдельных компонентов вулканизирующей группы на ТАД-ЖК, а именно: альтакса, серы, стеариновой кислоты и гуанидина Ф, приводит к повышению стойкости исследуемых резиновых смесей к подвулканизации, поскольку показатель времени начала вулканизации ( $t_{S2}$ ) возрастает до 45,8; 36,6; до 44,3 и 57,3% соответственно. В случае замены цинковых белил во всех исследуемых дозировках данный показатель уменьшается незначительно (до 7,6%). Стоит отметить, что применение исследуемой технологически активной добавки приводит к снижению времени достижения оптимума вулканизации ( $t_{90}$ ) при замене каждого из ингредиентов вулканизирующей группы во всех исследуемых дозировках. Так, показатель  $t_{90}$  для исходной резиновой смеси составляет 37,22 мин, а для смесей с ТАД-ЖК находится в диапазоне от 5,75 до 35,96 мин. Данное изменение кинетических параметров вулканизации резиновых смесей на основе каучука общего назначения с ТАД-ЖК может быть обусловлено наличием в добавке высокого количества металлов (до 13,0%) и серы (до 3,0%) [24], что способствует ускорению процесса вулканизации [37].

Кроме того, использование оксида цинка (ZnO) в рецептуре требует добавления стеариновой или других жирных кислот для образования растворимого стеарата цинка. Ионы цинка ( $Zn^{2+}$ ), образующиеся при этом, могут формировать комплексы с ускорителями и серой, что также ускоряет вулканизацию [38]. Поскольку биомасла содержат свободные жирные кислоты, они могут реагировать с ZnO, образуя карбоксилаты цинка. Это, в свою очередь, может сократить время вулканизации резиновых смесей [39]. Также известно [40], что смеси, содержащие высокомолекулярные кислоты (стеариновая, пальмитиновая, олеиновая, линолевая и др.), имеют наибольшую стойкость к преждевременной вулканизации. В случае замены 100% серы и гуанидина Ф на исследуемую добавку процесса вулканизации не наблюдается.

Разница между максимальным и минимальным крутящими моментами ( $\Delta M$ ) характеризует плотность поперечного сшивания резин [41]. Определено, что применение ТАД-ЖК в резиновых смесях на основе каучука общего назначения в качестве замены цинковых белил (кроме 100% замены), стеариновой кислоты и гуанидина Ф способствует повышению показателя  $\Delta M$  до 15,5; 12,8 и 22,1% соответственно. В случае замены альтакса (свыше 50%) и серы (во всех исследуемых дозировках) показатель разности между максимальным и минимальным крутящими моментами снижается до 49,6%. Стоит учитывать, что исследуемая технологически активная добавка содержит как насыщенные, так и ненасыщенные кислоты [24], влияние которых на вулканизационные свойства может зависеть от множества факторов, включая их дозировку, другие ингредиенты смеси, условия вулканизации и т. д.

Для характеристики пространственной сетки вулканизатов часто используют показатели плотности поперечного сшивания ( $\nu$ ) и среднюю молекулярную массу отрезка цепи, заключенного между двумя поперечными связями ( $M_c$ ). Для определения структурных показателей сетки поперечных связей исследуемых резин применяли метод равновесного набухания (растворитель – толуол). Расчет параметров пространственной сетки вулканизатов (табл. 3) проводили по уравнению Флори – Ренера [42].

Анализ полученных данных показал, что применение технологически активной добавки в составе эластомерных композиций на основе каучука общего назначения в случае замены 100% альтакса и серы, а также до 30% и полной замены цинковых белил приводит к снижению показателя количества поперечных связей ( $n$ ) до 66,8% и показателя плотности поперечного сшивания резин ( $\nu$ ) до 66,5%. В случае замены 50 и 70% цинковых белил, стеариновой кислоты и гуанидина Ф во всех исследуемых дозировках наблюдается повышение данных показателей по сравнению с исходной смесью.

Для оценки влияния ТАД-ЖК на свойства резин были определены физико-механические показатели вулканизатов, а именно: условная прочность при растяжении ( $f_p$ ), относительное удлинение при разрыве ( $\epsilon_p$ ), а также твердость по Шору А. Испытания по определению упруго-прочностных свойств резин проводились согласно ГОСТ 270–75 [43] и твердости по Шору А в соответствии с ГОСТ 263–75 [44].

Таблица 3. Показатели пространственной структуры резин

Наименование компонента вулканизирующей группы	$\downarrow$ , %	$M_c$ , кг/моль	$n \cdot 10^{-19}$ , см <sup>-3</sup>	$\nu \cdot 10^5$ , моль/см <sup>3</sup>
Исходная смесь	–	25 691,3	2,14	3,55
Альтакс	10	26 397,1	2,08	3,45
	30	28 181,9	1,95	3,23
	50	27 665,0	2,01	3,29
	70	25 596,9	2,15	3,57
	100	31 462,9	1,76	2,93
Цинковые белила	10	27 218,0	2,01	3,34
	30	25 698,6	2,13	3,54
	50	21 504,7	2,58	4,28
	70	24 964,7	2,52	4,19
	100	77 274,8	0,71	1,19

Окончание табл. 3

Наименование компонента вулканизирующей группы	↓, %	$M_c$ , кг/моль	$n \cdot 10^{-19}$ , см <sup>-3</sup>	$\nu \cdot 10^5$ , моль/см <sup>3</sup>
Сера	10	26 938,4	2,04	3,38
	30	29 073,8	1,89	3,13
	50	30 133,8	1,84	3,05
	70	37 282,5	1,49	2,47
	100	–	–	–
Стеариновая кислота	10	24 303,6	2,26	3,74
	30	24 890,4	2,20	3,66
	50	20 339,5	2,72	4,52
	70	21 176,5	2,62	4,34
	100	23 153,3	2,39	3,97
Гуанидин Ф	10	24 401,3	2,25	3,73
	30	23 680,6	2,31	3,84
	50	21 541,6	2,57	4,27
	70	23 534,6	2,35	3,91
	100	–	–	–

*Примечание.*  $M_c$  – средняя молекулярная масса отрезка молекулярной цепи, заключенного между двумя поперечными связями, кг/моль;  $n$  – количество поперечных связей в 1 см<sup>3</sup> вулканизата;  $\nu$  – плотность поперечного сшивания, моль/см<sup>3</sup>.

В табл. 4 приведены результаты определения физико-механических показателей свойств исследуемых резин, содержащих ТАД-ЖК в качестве частичной замены отдельных компонентов вулканизирующей группы.

Таблица 4. Физико-механические показатели резин

Наименование компонента вулканизирующей группы	↓, %	$f_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %	Твердость по Шору А, усл. ед. Шор
Исходная смесь	–	11,1	760	30
Альтакс	10	11,5	810	31
	30	11,0	840	30
	50	11,3	800	33
	70	11,2	830	30
	100	6,8	900	27
Цинковые белила	10	11,1	800	31
	30	12,2	810	29
	50	11,7	790	34
	70	12,7	820	33
	100	3,2	1100	10
Сера	10	11,6	860	28
	30	11,4	870	28
	50	11,5	880	27
	70	9,6	950	26
	100	–	–	–
Стеариновая кислота	10	12,7	800	30
	30	12,6	800	30
	50	11,8	790	33
	70	12,3	800	34
	100	12,8	810	32
Гуанидин Ф	10	13,0	820	31
	30	13,7	810	33
	50	12,1	780	33
	70	12,1	800	32
	100	–	–	–

Сравнительный анализ упруго-прочностных свойств показал, что применение технологически активной добавки в эластомерных композициях на основе каучука общего назначения в качестве частичной замены алтаткса (до 70%) и серы (до 50%) приводит к незначительному изменению (до 4,5%) условной прочности при растяжении по сравнению с исходной композицией. В случае замены цинковых белил, стеариновой кислоты и гуанидина Ф на ТАД-ЖК во всех исследуемых дозировках наблюдается увеличение  $f_p$  до 14,0; 15,3 и 23,4% соответственно. В то же время применение исследуемой добавки способствует повышению относительного удлинения при разрыве. Так, показатель  $\epsilon_p$  для исходной резины составляет 760%, а для композиций с ТАД-ЖК находится в диапазоне от 780 до 1100%. Также стоит отметить, что исследуемая технологически активная добавка фактически не оказывает влияние на показатель твердости по Шору А (изменение составляет 3 усл. ед. Шор).

Известно [45], что стеариновая, пальметиновая и олеиновая кислоты и их соли, используемые в качестве активаторов вулканизации, улучшают технологические свойства смесей и способствуют получению высокомолекулярных вулканизатов, характеризующихся высоким сопротивлением разрыву и эластичностью. По-видимому, из ускорителя, серы, оксида цинка и жирной кислоты образуется комплекс, который, собственно, и является ускоряющим агентом. Лучшая растворимость соли жирной кислоты по сравнению с оксидом цинка, а также лучшее распределение ускорителей и других ингредиентов в присутствии жирной кислоты, очевидно, также способствуют улучшению физико-механических свойств вулканизатов. Добавление жирных кислот до определенного оптимального количества обуславливает повышение прочности на растяжение, твердости и эластичности вулканизатов. При превышении определенной ее дозировки жирная кислота, естественно, играет роль мягчителя, в результате чего свойства вулканизата снова ухудшаются.

**Заключение.** Установлены зависимости изменения технологических свойств модельных эластомерных композиций на основе каучука общего назначения от процентной замены отдельных компонентов вулканизирующей группы на технологически активную добавку на основе вторичных материалов.

Определено, что частичная замена (до 30%) таких компонентов вулканизирующей группы, как алтаткс, цинковые белила, сера и гуанидин Ф, на ТАД-ЖК способствует значительному (до 60,2%) снижению вязкости по Муни резиновых смесей благодаря пластифицирующему действию жирных кислот, входящих в состав исследуемой добавки. Однако замена стеариновой кислоты, а также применение высоких дозировок ТАД-ЖК (свыше 50%) приводит к увеличению показателя вязкости, что, вероятно, объясняется образованием сетки частиц бентонита, которая ограничивает подвижность полимерных цепей.

Применение ТАД-ЖК повышает технологическую безопасность процесса вулканизации, увеличивая время начала вулканизации до 57,3% для большинства исследуемых систем, что снижает риск подвулканизации. При этом технологически активная добавка существенно ускоряет основную стадию вулканизации, сокращая оптимум вулканизации с 37,22 до 5,75–35,96 мин. При полной замене серы и гуанидина Ф на ТАД-ЖК не наблюдается процесса вулканизации, что указывает на их незаменимую роль в формировании поперечных связей и невозможность данной замены.

Использование ТАД-ЖК способствует повышению условной прочности при растяжении (до 23,4%) и значительному увеличению относительного удлинения при разрыве резин. При этом твердость по Шору А исследуемых резин изменяется несущественно.

Таким образом, технологически активная добавка на основе смеси жирных кислот и природного бентонита является эффективным модификатором для эластомерных композиций на основе СКИ-3. Она позволяет целенаправленно регулировать свойства резиновых смесей и вулканизатов, улучшая их технологичность (снижая вязкость и ускоряя вулканизацию) и повышая ряд прочностных характеристик. Однако ее влияние комплексно и неоднозначно, требует точного подбора дозировки и замещаемого компонента в рецептуре для достижения заданных свойств.

*Работа выполнялась в рамках Отдельного проекта Министерства образования Республики Беларусь.*

### Список литературы

1. Mohan T. P., Kuriakose J., Kanny K. Effect of nanoclay reinforcement on structure, thermal and mechanical properties of natural rubber styrene butadiene rubber (NR-SBR) // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2011. Vol. 17. P. 264–270.
2. Boczkowska A. *Advanced Elastomers – Technology, Properties and Applications*. Croatia: Published by InTech, 2012. 414 p.
3. Rodgers B., Tallury S. S., Klingensmith W. *Rubber Compounding* // *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2016. Vol. 11. P. 612–670.
4. El-Sabbagh S. H., Ahmed N. M., Ward A. A. Effect of kaolin metal oxides core shell pigments on the properties of styrene butadiene rubber composites // *Journal of Materials and Design*. 2012. Vol. 40. P. 343–355.
5. Ahmed N. M., El-Sabbagh S. H. The influence of hybrid phosphate – alumina pigments on properties of Ethylene propylene diene rubber composites // *Journal of Materials & Design*. 2011. Vol. 32, no. 1. P. 303–321.
6. El-Nashar D. E., Ahmed N. M., Yehia A. A. The role of ion-exchange bentonites in changing the properties of styrene butadiene rubber composites // *Journal of Materials & Design*. 2012. Vol. 34. P. 137–142.
7. Nantana J., Patcharee M., Narangkhan P. Modified bentonite clay in UV-curable coating applications // *Engineering Journal*. 2012. Vol. 16, no. 3. P. 14–18.
8. Evaluation of the role of an ionic liquid as organophilization agent into montmorillonite for NBR rubber nanocomposite production / J. P. Fontana [et al.] // *Journal of Polymer Science*. 2013. Vol. 83. P. 203–209.
9. Effect of Vulcanization Ingredients on the Intercalation-Exfoliation Process of Layered Silicate in an Acrylonitrile Butadiene Rubber Matrix / A. Das [et al.] // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2008. Vol. 293. P. 479–490. DOI: 10.1002/mame.200700375.
10. A general approach to rubber-montmorillonite nanocomposites: Intercalation of stearic acid / A. Das [et al.] // *Applied Clay Science*. 2011. Vol. 51. P. 117–125.
11. Synergistic effect of cationic and anionic surfactants for the modification of Ca-montmorillonite / Z. Zhang [et al.] // *Materials Research Bulletin*. 2013. Vol. 48, no. 5. P. 1811–1816.
12. Fatimah I., Huda T. Preparation of cetyltrimethylammonium intercalated Indonesian montmorillonite for adsorption of toluene // *Journal of Polymer Science*. 2013. Vol. 74. P. 115–120.
13. Chalermpan K., Kasama J., Nitinat S. Effect of Clay Surface Modification on Physical Properties of Natural Rubber Nanocomposites // *Advanced Materials Research*. 2010. Vol. 123. P. 55–58.
14. Reyes L. Q. Morphology and Structure of Amino Fatty Acid Intercalated Montmorillonite // *Defect and Diffusion Forum*. 2017. Vol. 382. P. 44–50.
15. Galimberti M. *Rubber-Clay Nanocomposites: Science, Technology, and Applications*. New York: Published by Wiley & Sons, 2011. 632 p.
16. Hrachova J., Chodak B., Komadel P. Modification and characterization of montmorillonite fillers used in composites with vulcanized natural rubber // *Chemical Papers*. 2009. Vol. 63, no. 1. P. 55–61.
17. Rahim M. A., Ismail M., Kandil A. Effect of organophilization and interlamellar silylation of montmorillonite on compatibilization of polymer composites // *Advances in Science and Technology Research Journal*. 2016. Vol. 10, no. 32. P. 206–216. DOI: 10.12913/22998624/65121.
18. Giannelis E. P. *Polymer layered silicate nanocomposites* // *Advanced Materials*. 1996. Vol. 8. P. 29–35.
19. Gilman J. W. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites // *Applied Clay Science*. 1999. Vol. 15. P. 31–49.
20. Elucidation of the role of ZnO in sulfur cure in novel EPDM-CTS blends / S. G. Butuc [et al.] // *Polymer Testing*. 2023. Vol. 117. P. 1–13. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2022.107843.

21. Effect of fatty acids on the accelerated sulfur vulcanization of rubber by active zinc/carboxylate complexes / P. Junkong [et al.] // *RSC Advances*. 2020. Vol. 10. P. 4772–4785. DOI: 10.1039/c9ra10358a.
22. Технологическая добавка для резиновых смесей: пат. RU 2396293 С2 / В. К. Битюков, С. Г. Тихомиров, И. А. Осошник, Л. В. Попова, О. В. Карманова, Т. В. Тарасевич. Оpubл. 10.08.10.
23. Campos V., Tcacenco C. Synthesis of polycationic bentonite-ionene complexes and their benzene adsorption capacity // *Polímero*. 2015. Vol. 25, no. 2. P. 146–153.
24. Влияние технологически активной добавки из вторичных материалов на свойства модельных эластомерных композиций / С. С. Масейков [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2025. № 2 (295). С. 34–42. DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-5.
25. Каучук синтетический цис-изопреновый. Технические условия: ГОСТ 14925–79. М.: Изд-во стандартов, 1979. 29 с.
26. Кузьминский А. С., Кавун С. М., Кирпичев В. П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. М.: Химия, 1976. 368 с.
27. Овчаров В. И., Бурмистр М. В., Тютин В. А. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация. М.: Санкт-ТМ, 2001. 400 с.
28. Метод определения вязкости и способности к преждевременной вулканизации: ГОСТ 10722–76. М.: Изд-во стандартов, 1976. 9 с.
29. Investigation on the properties of rubber composites containing modified clay / S. H. El-Sabbagh [et al.] // *Pigment & Resin Technology*. 2015. Vol. 44, no. 3. P. 131–142.
30. Stress relaxation behavior of organically modified montmorillonite filled natural rubber/nitrile rubber nanocomposites / H. J. Maria [et al.] // *Applied Clay Science*. 2014. Vol. 87. P. 120–128. DOI: 10.1016/j.clay.2013.10.019.
31. Preparation and characterization of natural rubber latex/modified montmorillonite clay nanocomposite / F. H. J. Al-Shemmari [et al.] // *Research on Chemical Intermediates*. 2012. Vol. 39, no. 9. P. 1–9.
32. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978. 287 с.
33. Смесей резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре: ГОСТ 12535–84. М.: Изд-во стандартов, 1985. 33 с.
34. New Vegetable Oils with Different Fatty Acids on Natural Rubber Composite Properties / S. Boonrasri [et al.] // *Polymers*. 2021. Vol. 13, no. 7. P. 1–12. DOI: 10.3390/polym13071108.
35. Araya-pranee W., Rempel G. L. Effects of Polarity on the Filler-Rubber Interaction and Properties of Silica Filled Grafted Natural Rubber Composites // *Journal of Polymers*. 2013. Vol. 1. P. 1–23.
36. Influence of Sepiolite Addition Methods and Contents on Physical Properties of Natural Rubber Composites / N. Hayeemasae [et al.] // *Science and Technology Indonesia*. 2022. Vol. 7, no. 2. P. 140–148.
37. Enhancing Rubber Vulcanization Cure Kinetics: Lowering Vulcanization Temperature by Addition of MgO as Co-Cure Activator in ZnO-Based Cure Activator Systems / M. N. Alam [et al.] // *Polymers*. 2024. Vol. 16. P. 876. DOI: 10.3390/polym16070876.
38. Unfilled Natural Rubber Compounds Containing Bio-Oil Cured with Different Curing Systems: A Comparative Study / C. Hayichelaer [et al.] // *Polymers*. 2022. Vol. 14, no. 12. P. 1–16.
39. Elucidation of the accelerated sulfur vulcanization of biooil-extended natural rubber compounds / C. Hayichelaer [et al.] // *Polymers for Advanced Technologies*. 2021. Vol. 33, no. 1. P. 1–11.
40. Юрьева Е. Н. Влияние числа углеводородных атомов на свойства жирных кислот. Ярославль: ЯПИ, 1978. 26 с.
41. Гришин Б. С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития: монография. Казань: КНИТУ, 2016. 420 с.
42. Flory P. J., Rehner J. J. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling // *The Journal of Chemical Physics*. 1943. Vol. 11. P. 521–523. DOI: 10.1063/1.1723792.

43. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении: ГОСТ 270–75. М.: Изд-во стандартов, 1975. 29 с.
44. Метод определения твердости по Шору А: ГОСТ 263–75. М.: Изд-во стандартов, 1989. 7 с.
45. Инсарова Г. Н. Влияние поверхностно активных веществ на переработку резиновых смесей и свойства резин. М.: ЦНИИТЭ Нефтехим, 1980. 30 с.

### References

1. Mohan T. P., Kuriakose J., Kanny K. Effect of nanoclay reinforcement on structure, thermal and mechanical properties of natural rubber styrene butadiene rubber (NR-SBR). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2011, vol. 17, pp. 264–270.
2. Boczkowska A. *Advanced Elastomers – Technology, Properties and Applications*. Croatia, Published by InTech, 2012. 414 p.
3. Rodgers B., Tallury S. S., Klingensmith W. Rubber Compounding. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2016, vol. 11, pp. 612–670.
4. El-Sabbagh S. H., Ahmed N. M., Ward A. A. Effect of kaolin metal oxides core shell pigments on the properties of styrene butadiene rubber composites. *Journal of Materials and Design*, 2012, vol. 40, pp. 343–355.
5. Ahmed N. M., El-Sabbagh S. H. The influence of hybrid phosphate – alumina pigments on properties of Ethylene propylene diene rubber composites. *Journal of Materials & Design*, 2011, vol. 32, no. 1, pp. 303–321.
6. El-Nashar D. E., Ahmed N. M., Yehia A. A. The role of ion-exchange bentonites in changing the properties of styrene butadiene rubber composites. *Journal of Materials & Design*, 2012, vol. 34, pp. 137–142.
7. Nantana J., Patcharee M., Narangkhana P. Modified bentonite clay in UV-curable coating applications. *Engineering Journal*, 2012, vol. 16, no. 3, pp. 14–18.
8. Fontana J. P., Camilo F. F., Bizeto M. A., Faez R. Evaluation of the role of an ionic liquid as organophilization agent into montmorillonite for NBR rubber nanocomposite production. *Journal of Polymer Science*, 2013, vol. 83, pp. 203–209.
9. Das A., Jurk R., Stockelhuber K. W., Heinrich G. Effect of Vulcanization Ingredients on the Intercalation-Exfoliation Process of Layered Silicate in an Acrylonitrile Butadiene Rubber Matrix. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2008, vol. 293, pp. 479–490. DOI: 10.1002/mame.200700375.
10. Das A., Stöckelhuber K. W., Jurk R., Jehnichen D., Heinrich G. A general approach to rubber-montmorillonite nanocomposites: Intercalation of stearic acid. *Applied Clay Science*, 2011, vol. 51, pp. 117–125.
11. Zhang Z., Zhang J., Liao L., Xia Z. Synergistic effect of cationic and anionic surfactants for the modification of Ca-montmorillonite. *Materials Research Bulletin*, 2013, vol. 48, no. 5, pp. 1811–1816.
12. Fatimah I., Huda T. Preparation of cetyltrimethylammonium intercalated Indonesian montmorillonite for adsorption of toluene. *Journal of Polymer Science*, 2013, vol. 74, pp. 115–120.
13. Chalermpan K., Kasama J., Nitinat S. Effect of Clay Surface Modification on Physical Properties of Natural Rubber Nanocomposites. *Advanced Materials Research*, 2010, vol. 123, pp. 55–58.
14. Reyes L. Q. Morphology and Structure of Amino Fatty Acid Intercalated Montmorillonite. *Defect and Diffusion Forum*, 2017, vol. 382, pp. 44–50.
15. Galimberti M. *Rubber-Clay Nanocomposites: Science, Technology, and Applications*. New York, Published by Wiley & Sons, 2011. 632 p.
16. Hrachova J., Chodak B., Komadel P. Modification and characterization of montmorillonite fillers used in composites with vulcanized natural rubber. *Chemical Papers*, 2009, vol. 63, no. 1, pp. 55–61.
17. Rahim M. A., Ismail M., Kandil A. Effect of organophilization and interlamellar silylation of montmorillonite on compatibilization of polymer composites. *Advances in Science and Technology Research Journal*, 2016, vol. 10, no. 32, pp. 206–216. DOI: 10.12913/22998624/65121.

18. Giannelis E. P. Polymer layered silicate nanocomposites. *Advanced Materials*, 1996, vol. 8, pp. 29–35.
19. Gilman J. W. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nano-composites. *Applied Clay Science*, 1999, vol. 15, pp. 31–49.
20. Butuc S. G., van Leerdam K., Rossenaar B., Swart J., Geurts F., Bossinga-Geurts B., Verwer P., Talma A. Elucidation of the role of ZnO in sulfur cure in novel EPDM-CTS blends. *Polymer Testing*, 2023, vol. 117, pp. 1–13. DOI: 10.1016/j.polymeresting.2022.107843.
21. Junkong P., Morimoto R., Miyaji K., Tohsan A., Sakaki Y. Effect of fatty acids on the accelerated sulfur vulcanization of rubber by active zinc/carboxylate complexes. *RSC Advances*, 2020, vol. 10, pp. 4772–4785. DOI: 10.1039/c9ra10358a.
22. Bityukov V. K., Tikhomirov S. G., Ososhnik I. A., Popova L. V., Karmanova O. V., Tarasevich T. V. Technological additive for rubber compounds. Patent RU 2396293 C2, 2010 (In Russian).
23. Campos V., Tcacenco C. Synthesis of polycationic bentonite-ionene complexes and their benzene adsorption capacity. *Polímero*, 2015, vol. 25, no. 2, pp. 146–153.
24. Maseykov S. S., Kasperovich A. V., Bobrova V. V., Kolosovsky R. S., Tikhomirov S. G., Karmanova O. V. Influence of technologically active additive from secondary materials on the properties of model elastomer compositions. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2025, no. 2 (295), pp. 34–42 (In Russian). DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-5.
25. GOST 14925–79. Synthetic rubber cis-isoprene. Technical conditions. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1979. 29 p. (In Russian).
26. Kuz'minskiy A. S., Kavun S. M., Kirpichev V. P. *Fiziko-khimicheskiye osnovy polucheniya, pererabotki i primeneniya elastomerov* [Physico-chemical basis for the production, processing and use of elastomers]. Moscow, Khimiya Publ., 1976. 368 p. (In Russian).
27. Ovcharov V. I., Burmistr M. V., Tyutin V. A. *Svoystva rezinovykh smesey i rezin: otsenka, regulirovaniye, stabilizatsiya* [Properties of rubber compounds and rubbers: assessment, regulation, stabilization]. Moscow, Sankt-TM Publ., 2001. 400 p. (In Russian).
28. GOST 10722–76. Method for Determining Viscosity and Pre-Vulcanization Ability. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1976. 9 p. (In Russian).
29. El-Sabbagh S. H., Mahmoud D. S., Zawrah M. F., Ahmed N. M. Investigation on the properties of rubber composites containing modified clay. *Pigment & Resin Technology*, 2015, vol. 44, no. 3, pp. 131–142.
30. Maria H. J., Lyczko N., Nzihou A., Joseph K., Mathew C. Stress relaxation behavior of organically modified montmorillonite filled natural rubber/nitrile rubber nanocomposites. *Applied Clay Science*, 2014, vol. 87, pp. 120–128. DOI: 10.1016/j.clay.2013.10.019.
31. Al-Shemmari F. H. J., Rabah A. A., Al-Mulla E. A. J., Alrahman N. O. M. Preparation and characterization of natural rubberlatex/modified montmorillonite clay nano-composite. *Research on Chemical Intermediates*, 2012, vol. 39, no. 9, pp. 1–9.
32. Dontsov A. A. *Protsessy strukturirovaniya elastomerov* [Elastomer structuring processes]. Moscow, Khimiya Publ., 1978. 287 p. (In Russian).
33. GOST 12535–84. Rubber mixtures. Method for determining vulcanization characteristics on a vulcameter. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1985. 33 p. (In Russian).
34. Boonrasri S., Sae-Oui P., Reungsang A., Rachtanapun P. New Vegetable Oils with Different Fatty Acids on Natural Rubber Composite Properties. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 7, pp. 1–12. DOI: 10.3390/polym13071108.
35. Arayapranee W., Rempel G. L. Effects of Polarity on the Filler-Rubber Interaction and Properties of Silica Filled Grafted Natural Rubber Composites. *Journal of Polymers*, 2013, vol. 1, pp. 1–23.
36. Nayeemasae N., Adair A., Rasidi M. S. M., Jitsopin P., Masa A. Influence of Sepiolite Addition Methods and Contents on Physical Properties of Natural Rubber Composites. *Science and Technology Indonesia*, 2022, vol. 7, no. 2, pp. 140–148.

37. Alam M. N., Kumar V., Jeong S. U., Park S.-S. Enhancing Rubber Vulcanization Cure Kinetics: Lowering Vulcanization Temperature by Addition of MgO as Co-Cure Activator in ZnO-Based Cure Activator Systems. *Polymers*, 2024, vol. 16, p. 876. DOI: 10.3390/polym16070876.
38. Hayichelaer C., Nun-Anan P., Purbaya M., Boonkerd K. Unfilled Natural Rubber Compounds Containing Bio-Oil Cured with Different Curing Systems: A Comparative Study. *Polymers*, 2022, vol. 14, no. 12, pp. 1–16.
39. Hayichelaer C., Boonkerd K., Nun-Anan P., Purbaya M. Elucidation of the accelerated sulfur vulcanization of biooil-extended natural rubber compounds. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, vol. 33, no. 1, pp. 1–11.
40. Yur'yeva E. N. *Vliyaniye chisla uglevodorodnykh atomov na svoystva zhirnykh kislot* [The influence of the number of hydrocarbon atoms on the properties of fatty acids]. Yaroslavl, YPI Publ., 1978. 26 p. (In Russian).
41. Grishin B. S. *Teoriya i praktika usileniya elastomerov. Sostoyaniye i napravleniya razvitiya* [Theory and practice of strengthening elastomers. State and directions of development]. Kazan, KNITU Publ., 2016. 420 p. (In Russian).
42. Flory P. J., Rehner J. J. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling. *The Journal of Chemical Physics*, 1943, vol. 11, pp. 521–523. DOI: 10.1063/1.1723792.
43. GOST 270–75. Method for determining elastic strength properties under tension. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1975. 29 p. (In Russian).
44. GOST 263–75. Shore A hardness test method. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1989. 7 p. (In Russian).
45. Insarova G. N. *Vliyaniye poverkhnostno aktivnykh veshchestv na pererabotku rezinovykh smesey i svoystva rezin* [The influence of surfactants on the processing of rubber compounds and the properties of rubber]. Moscow, TsNIITE Neftekhim Publ., 1980. 30 p. (In Russian).

### Информация об авторах

**Масейков Сергей Сергеевич** – заместитель директора по качеству. ЗАО «Амкодор-Эластомер» (Фанипольский с/с, 22, 222750, Минская область, Дзержинский район, Республика Беларусь); соискатель. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: s.maseykov@mail.ru.

**Касперович Андрей Викторович** – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: andkasp@mail.ru. SPIN-код: 1779-1330. Scopus ID: 6701354172. ORCID: 0000-0003-4403-6235. ResearcherID: M-8725-2014.

**Боброва Валерия Владимировна** – кандидат технических наук, научный сотрудник кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: bobrova@belstu.by. SPIN-код: 9899-4087. Scopus ID: 57216373854. ORCID: 0009-0005-7417-194X. ResearcherID: MCJ-2869-2025.

**Колосовский Роман Светославович** – студент. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: timesnewroma31026p3s@mail.ru.

**Францкевич Виталий Станиславович** – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: fvs\_maxp@belstu.by. SPIN-код: 8832-6166. Scopus ID: 6508059730. ORCID: 000-0002-4126-8850. ResearcherID: КРВ-3718-2024.

**Боровский Денис Николаевич** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный

технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: dzianis.borovskiy@belstu.by. SPIN-код: 5870-3053. Scopus ID: 57202264242. ORCID: 0000-0001-9698-2464. ResearcherID: B-4902-2018.

**Тихомиров Сергей Германович** – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры информационных и управляющих систем. Воронежский государственный университет инженерных технологий (пр-т Революции, 19, 394036, г. Воронеж, Российская Федерация). E-mail: tikhomirov\_57@mail.ru. SPIN-код: 2010-7100. Scopus ID: 56258071400. ORCID: 0000-0002-8192-0049. ResearcherID: D-7046-2014.

**Карманова Ольга Викторовна** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии органических соединений и переработки полимеров. Воронежский государственный университет инженерных технологий (пр-т Революции, 19, 394036, г. Воронеж, Российская Федерация). E-mail: karolga@mail.ru. SPIN-код: 6289-1989. Scopus ID: 6506895263. ORCID: 0000-0003-2226-6582. ResearcherID: D-7259-2014.

### Information about the authors

**Maseykov Sergey Sergeevich** – Deputy Director for Quality. JSC “Amkodor-Elastomer” (22 Fanipolskiy village council, 222750, Dzerzhinskiy district, Minsk, Republic of Belarus); external doctorate student. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: s.maseykov@mail.ru.

**Kasperovich Andrey Viktorovich** – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andkasp@mail.ru. SPIN code: 1779-1330. Scopus ID: 6701354172. ORCID: 0000-0003-4403-6235. ResearcherID: M-8725-2014.

**Bobrova Valeriya Vladimirovna** – PhD (Engineering), researcher, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bobrova@belstu.by. SPIN code: 9899-4087. Scopus ID: 57216373854. ORCID: 0009-0005-7417-194X. ResearcherID: MCJ-2869-2025.

**Kolosovsky Roman Svetoslavovich** – student. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: timesnewroma31026p3s@mail.ru.

**Frantskevich Vitaliy Stanislavovich** – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Machines and Apparatus for Chemical and Silicate Production. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: fvs\_maxp@belstu.by. SPIN code: 8832-6166. Scopus ID: 6508059730. ORCID: 000-0002-4126-8850. ResearcherID: KPB-3718-2024.

**Borovsky Denis Nikolaevich** – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Machines and Apparatus for Chemical and Silicate Production. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dzianis.borovskiy@belstu.by. SPIN code: 5870-3053. Scopus ID: 57202264242. ORCID: 0000-0001-9698-2464. ResearcherID: B-4902-2018.

**Tikhomirov Sergey Germanovich** – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Information and Control Systems. Voronezh State University of Engineering Technologies (19 Revolutsii Ave., 394036, Voronezh, Russian Federation). E-mail: tikhomirov\_57@mail.ru. SPIN code: 2010-7100. Scopus ID: 56258071400. ORCID: 0000-0002-8192-0049. ResearcherID: D-7046-2014.

**Karmanova Olga Viktorovna** – DSc (Engineering), Professor, Head of the Department of Technology of Organic Compounds and Polymer Processing. Voronezh State University of Engineering Technologies (19 Revolutsii Ave., 394036, Voronezh, Russian Federation). E-mail: karolga@mail.ru. SPIN code: 6289-1989. Scopus ID: 6506895263. ORCID: 0000-0003-2226-6582. ResearcherID: D-7259-2014.

*Поступила 05.10.2025*

УДК 678.046.3

**О. М. Касперович, А. Ф. Петрушеня, Л. А. Ленартович, А. В. Чернявский**  
Белорусский государственный технологический университет

### **ПОЛИОЛЕФИНОВЫЕ КОМПОЗИЦИИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ**

В настоящей работе исследована возможность получения полимерных композиций на основе полиэтилена низкой плотности марки LDPE PCG00 (производитель Sabic) методом экструзионного компаундирования с использованием в качестве функциональной добавки алюмосиликата – бентонитовой глины, модифицированной органическими модификаторами. В рамках исследования была разработана методика модификации бентонитовой глины, направленная на уменьшение ее гидрофильности с применением различных типов модификаторов – кокотриметиламмония хлорида марки Arquad 35 и N-цетилпиридиния бромид. Также была предложена технология введения модифицированной глины в полиолефиновую матрицу, которая включает предварительную стадию получения суперконцентрата на основе модифицированной бентонитовой глины и малеинизированного полиэтилена с содержанием глины в суперконцентрате 30 мас. % и введения его в полимер в заданном процентном соотношении. Исследованы деформационно-прочностные свойства полученных по данной технологии композиций, а также определена перерабатываемость данного материала стандартными методами. Оценена эффективность примененных модификаторов путем определения совместимости глины с полимером по комплексу физико-механических свойств полученного композита.

**Ключевые слова:** полимерная композиция, глина, модификация, суперконцентрат, совместимость.

**Для цитирования:** Касперович О. М., Петрушеня А. Ф., Ленартович Л. А., Чернявский А. В. Полиолефиновые композиции, модифицированные алюмосиликатами // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, полимерное материаловедение. 2026. № 1 (301). С. 120–127. DOI: 10.52065/2520-2669-2026-301-11.

**V. M. Kasperovich, A. F. Petrushenya, L. A. Lenartovich, A. V. Chernyavsky**  
Belarusian State Technological University

### **POLYOLEFIN COMPOSITIONS MODIFIED WITH ALUMINOSILICATES**

In this work, the possibility of obtaining polymer compositions based on low-density polyethylene of the LDPE PCG00 brand, manufactured by Sabic, by the method of extrusion compounding, using bentonite clay modified with organic modifiers as a functional additive of aluminosilicate. As part of the study, a technique for modifying bentonite clay was developed, aimed at reducing its hydrophilicity using various types of modifiers – Arquad 35 cocotrimethylammonium chloride and N-cetylpyridinium bromide. A technology for introducing modified clay into a polyolefin matrix has also been proposed, which includes a preliminary stage for producing a superconcentrate based on modified bentonite clay and maleinated polyethylene, with a clay content of 30 wt. % in the superconcentrate, and its introduction into the polymer in a given percentage. The deformation and strength properties of the compositions obtained using this technology have been studied, and the recyclability of this material by standard methods has been evaluated. The effectiveness of the applied modifiers was evaluated by determining the compatibility of clay with polymer according to the complex of physico-mechanical properties of the resulting composite.

**Keywords:** polymer composition, clay, modification, superconcentrate, compatibility.

**For citation:** Kasperovich V. M., Petrushenya A. F., Lenartovich L. A., Chernyavsky A. V. Polyolefin compositions modified with aluminosilicates. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Polymer Materials Science*, 2026, no. 1 (301), pp. 120–127 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2026-301-11.

**Введение.** Композиционные материалы (КМ) на основе полимерных материалов, модифицированных алюмосиликатами, представляют собой перспективное направление в сфере материаловедения, так как последние обладают уникальными физико-химическими свойствами

и широкой областью применения. КМ, полученные с использованием алюмосиликатов, имеют более высокие прочностные характеристики, термостойкость, огнестойкость, а также обладают барьерными свойствами по отношению к газам.

Бентонитовые глины, относящиеся к алюмосиликатам, имеют широкий спектр применений, поскольку являются недорогим, экологически чистым и безопасным материалом.

Стоит отметить, что слоистые силикаты имеют толщину слоя порядка 1 нм и очень высокое соотношение линейных размеров к поперечным, что придает им свойства наноразмерных наполнителей с высокой удельной поверхностью. Подобные особенности глинистых наполнителей позволяют существенно изменять свойства нанокompозитов даже при небольшом содержании наполнителя в материале. К тому же поверхность глины можно модифицировать с помощью реакций ионного обмена с различными неорганическими и органическими катионами, что придает им уникальные свойства.

Существуют определенные трудности в смачиваемости гидрофильных глин гидрофобным полимером, интеркаляции полимера в межслойное пространство глины и распределении глины в высоковязкой полимерной матрице, поэтому для улучшения совместимости необходима модификация глины с целью придания ей гидрофобности [1–10].

Если говорить о введении бентонитовых глин в полимерную матрицу, то они активно используются в термореактивных полимерах [11, 12]. Известны способы внесения бентонитовых глин в каучук [13], а также в полярные термопласты [14]. Однако при применении в качестве полимерной матрицы полиолефинов задача получения композита становится довольно сложной. Высокая вязкость и химическая нейтральность полиолефинов затрудняют равномерное распределение глин в процессе смешивания, что негативно сказывается на механических свойствах конечного продукта, поэтому необходимо использование пластифицирующих и компатибилизирующих добавок для устранения этой проблемы [15–20].

Поэтому с нашей точки зрения основной задачей, которую необходимо решить при создании полиолефиновых композиций, наполненных бентонитовыми глинами, является необходимость определить подходящий органический модификатор, с помощью которого можно обеспечить более высокую термодинамическую совместимость глины с полимерной матрицей, и найти подходящие параметры переработки, при которых одновременно с формированием изделий будет обеспечиваться эффективное распределение слоев глины в полимерной матрице.

**Основная часть.** Целью данной работы являлось сравнение действия различных по структуре органических модификаторов бентонитовой глины на совместимость ее с полимером при получении полиэтиленовых композиций. Оценка эффективности модификации глины проводилась путем определения совместимости глины с полимером по комплексу физико-механических свойств полученного композита.

Объектом исследования являлись композиции на основе полиэтилена низкой плотности марки LDPE PCG00 (производитель Sabic) в виде гранул. В качестве наполнителя использовали бентонитовую глину с площадью удельной поверхности до 392,98 м<sup>2</sup>/г в случае плоской ориентации. В качестве модификаторов бентонитовой глины в данном исследовании применялось четвертичное аммониевое соединение – кокотриметиламмония хлорид марки Arquad 35 и N-цетилпиридиния бромид. Кокотриметиламмония хлорид характеризуется следующим составом углеродного скелета: 6% C<sub>10</sub>, 50% C<sub>12</sub>, 19% C<sub>14</sub>. Цетилпиридиния бромид имеет молекулярную формулу следующего вида: C<sub>21</sub>H<sub>38</sub>BrN. Структурные формулы приведены на рис. 1.

Модификация должна была увеличить расстояние между слоями бентонита, придать глине органophilность и облегчить условия распределения бентонита в полимерной матрице.

Для введения модифицированной глины в полимерную матрицу был приготовлен суперконцентрат, который включал модифицированную бентонитовую глину и малеинизированный полиэтилен. В случае использования малеинизированного полиэтилена предполагалось

увеличение адгезионного взаимодействия полимерной матрицы с наполнителем вследствие наличия адгезионно-активных ангидридных групп в его составе и одновременного сродства маленизированного полимера с основной полимерной матрицей. Содержание глины в суперконцентрате составляло 30 мас. %.

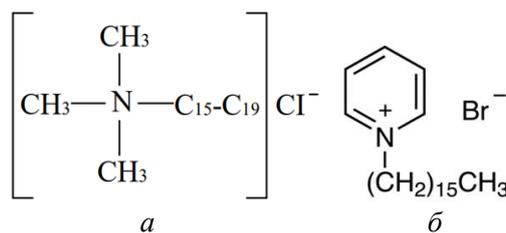


Рис. 1. Структурные формулы модификаторов:  
*a* – кокотриметиламмония хлорид;  
*б* – цетилпиридиния бромид

Суперконцентрат вводился в полимерную матрицу в заданном процентном соотношении при помощи двухшнекового экструдера. В композициях на основе полиэтиленовой матрицы содержание бентонитовой глины составляло: 0,25; 0,5; 1,0 и 1,5 мас. %. Полученные в ходе экструдирования гранулы использовались для изготовления на термопластавтомате стандартных образцов для испытаний.

Для оценки эффективности модифицирования бентонитовых глин (кокотриметиламмония хлоридом (БГ<sub>М1</sub>) и N-цетилпиридиния бромидом (БГ<sub>М2</sub>)) в полиэтиленовой матрице проводились испытания физико-механических характеристик полученных композитов. Испытания на растяжение выполнялись в соответствии с ГОСТ 11262–2017 [21] при скорости деформирования 100 мм/мин.

#### Физико-механические свойства композиций БГ<sub>М1</sub> и БГ<sub>М2</sub>

Композиция ПЭ/ПЭМ/БГ <sub>М</sub> , мас. %	Прочность при разрыве, МПа	Деформация при разрыве, %	Модуль упругости при растяжении, МПа
Исходный полимер			
LDPE PCG00	27,01	521,63	210,00
Композиции с БГ <sub>М1</sub> – кокотриметиламмония хлоридом			
99,17/0,58/0,25	31,10	502,50	218,30
98,33/1,17/0,5	31,41	472,60	221,10
96,67/2,33/1,0	31,62	468,80	243,50
95,0/3,5/1,5	31,70	429,60	257,90
Композиции с БГ <sub>М2</sub> – цетилпиридиния бромидом			
99,17/0,58/0,25	21,45	413,40	256,80
98,33/1,17/0,5	21,67	433,40	266,20
96,67/2,33/1,0	21,63	456,20	268,10
95,0/3,5/1,5	21,84	486,80	258,90

Результаты исследования (таблица) демонстрируют существенное влияние типа модификатора бентонитовой глины на физико-механические характеристики полиэтиленовых композитов. Применение кокотриметиламмония хлорида в качестве модификатора приводит к систематическому возрастанию прочностных показателей композиционного материала. Уже при введении 0,25 мас. % БГ<sub>М1</sub> наблюдается увеличение прочности при разрыве на 15%, при этом максимальный прирост прочности составляет 17,4% при содержании наполнителя 1,5 мас. %. Параллельно фиксируется снижение относительного удлинения при разрыве на 17,6%. Модуль упругости демонстрирует монотонный рост от 218,3 МПа (при 0,25 мас. %) до 257,9 МПа (при 1,5 мас. %), что соответствует увеличению на 22,8% относительно исходного полимера (210,0 МПа).

В случае использования N-цетилпиридиния бромида в качестве модификатора наблюдается иная картина изменения свойств. Прочностные характеристики первоначально снижаются на 20,5% при содержании 0,25 мас. % БГ<sub>М2</sub>, сохраняясь на уровне ниже исходного на 19,1% даже при максимальной концентрации наполнителя. Деформационные характеристики отражают сложную зависимость: начальное снижение относительного удлинения сменяется его ростом до 486,8% (при 1,5 мас. % БГ<sub>М2</sub>).

Наиболее значительный эффект наблюдается для модуля упругости, который достигает максимального значения 268,1 МПа при содержании 1,0 мас. % БГ<sub>М2</sub>, что на 11,7% превышает аналогичный показатель для композитов с кокотриметиламмония хлоридом и на 27,7% выше значения исходного полимера.

Известно, что с увеличением концентрации наполнителя вязкость термопластичного материала значительно возрастает, что затрудняет выбор метода переработки таких композиций. Поэтому в ходе данной работы был определен показатель текучести расплава согласно ГОСТ 11645–2021 [22] при температуре испытаний 190°C, с использованием груза массой 2,16 кг.

Графические зависимости показателя текучести расплава (ПТР) от содержания бентонитовой глины представлены на рис. 2.

Результаты показали, что в случае композитов с кокотриметиламмония хлоридом наблюдается плавное снижение ПТР по мере увеличения содержания наполнителя. При 1,5 мас. % БГ<sub>М1</sub> снижение ПТР составило всего 12,45%. Такое незначительное изменение реологических характеристик можно объяснить влиянием малеинизированного полиэтилена, показатель текучести которого составляет 2,4 г/10 мин и который выступает в роли компатибилизатора.

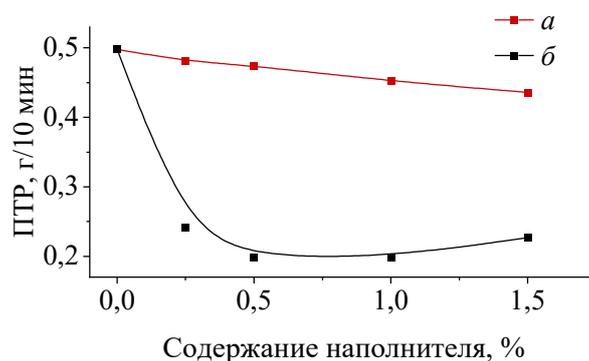


Рис. 2. Зависимость ПТР от содержания наполнителя:  
а – БГ<sub>М1</sub> – кокотриметиламмония хлорид;  
б – БГ<sub>М2</sub> – цетилпиридиния бромид

Напротив, системы с цетилпиридиния бромидом демонстрируют более выраженное изменение реологических свойств. Уже при содержании 0,25 мас. % БГ<sub>М2</sub> значение ПТР снижается более чем в 2 раза (до 0,242 г/10 мин), достигая минимального значения 0,198 г/10 мин при 0,5 мас. % наполнителя. Такое значительное увеличение вязкости расплава свидетельствует о формировании более жесткой структуры композита, что согласуется с полученными ранее данными о максимальных значениях модуля упругости для этих систем.

Применение метода дифференциальной сканирующей калориметрии, совмещенной с методом термогравиметрии, позволяет определять энергетические эффекты, наблюдаемые при различных экзотермических (кристаллизация, окисление) и эндотермических (плавление, деструкция) процессах, а также оценивать изменения массы полимера в зависимости от температуры в результате протекания химических процессов.

Для сравнения были выбраны образцы исходного полиэтилена и полиэтилена с содержанием 0,25 мас. % БГ<sub>М1</sub>. При введении БГ<sub>М1</sub> интервал плавления расширился на 3°C, температура окончания плавления возросла на 6°C, что может свидетельствовать об изменении

доли кристаллической фракции. Температура начала окисления не изменилась при введении модифицированной бентонитовой глины, однако температура начала деструкции значительно увеличилась (на 40°C) по сравнению с исходным полиэтиленом. Также повысилась температура разложения и 50%-ной потери массы. Полученные данные свидетельствуют о том, что интенсивность окислительных процессов, протекающих в полиэтилене, содержащем 0,25 мас. % БГ<sub>М1</sub>, гораздо ниже.

**Заключение.** На основании проведенного анализа можно заключить, что исследуемые модификаторы оказывают различное влияние на структуру и свойства композиционных материалов. Введение кокотриметиламмония хлорида способствует эффективному диспергированию силикатных частиц в полимерной матрице вследствие компактных молекулярных размеров модификатора. Это приводит к формированию протяженных граничных слоев с упорядоченной ориентацией макромолекул полимера на поверхности глины, что усиливает межмолекулярные взаимодействия и обеспечивает сбалансированное улучшение механических характеристик.

Напротив, N-цетилпиридиния бромид с его протяженным алкильным радикалом демонстрирует иной механизм действия. Образование выраженного межфазного слоя с повышенной жесткостью, с одной стороны, объясняет достижение высоких значений модуля упругости (до 268,1 МПа), но с другой – приводит к микрогетерогенности структуры. Это проявляется в снижении прочностных характеристик из-за образования агломератов и сопутствующих дефектов структуры, однако также и в неожиданном частичном восстановлении деформационных характеристик. При этом наблюдаемое увеличение модуля упругости может быть связано с наноструктурирующим действием частиц глины, способствующим увеличению доли кристаллической фазы и формированию более плотной упаковки макромолекулярных цепей в полимерной матрице. Рост деформации же можно объяснить формированием дополнительных путей для деформации материала вокруг агломератов, а также изменением характера межфазного взаимодействия при высоких концентрациях модификатора.

Проведенный сравнительный анализ позволяет заключить, что кокотриметиламмония хлорид обеспечивает как повышение деформационно-прочностных, улучшение термических характеристик, так и сохранение технологических параметров композиционного материала. В то время как цетилпиридиния бромид, несмотря на выраженное упрочняющее действие, вызывает значительное ухудшение перерабатываемости.

### Список литературы

1. Giannelis E. P., Krishnamoorti R., Manias E. Polymer-silicate nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer science // *Advances in polymer science*. 1999. Vol. 138. P. 107–147.
2. LeBaron P. C., Wang Z., Pinnavaia T. J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview // *Applied clay science*. 1999. Vol. 15. P. 11–29.
3. Alexandre M., Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials // *Materials science and engineering*. 2000. Vol. 28. P. 1–63.
4. Krishnamoorti R., Vaia R. *Polymer nanocomposites: synthesis, characterization, and modeling*. Oxford: Oxford university press, 2002. 237 p.
5. Pinnavaia T., Beall G. *Polymer-clay nanocomposites*. New York: Wiley, 2000. 376 p.
6. Vaia R. A., Giannelis E. P. Polymer nanocomposites: status and opportunities // *MRS bulletin*. 2001. Vol. 26. P. 394–401.
7. Kickelbick G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale // *Progress in polymer science*. 2003. Vol. 28. P. 83–114.
8. Sinha Ray S., Okamoto M. Polymer/Layered silicate nanocomposite: from preparation to processing // *Progress in polymer science*. 2003. Vol. 28. P. 1539–1641.

9. Thermal, morphological and mechanical properties of multifunctional composites based on biodegradable polymers/bentonite / B. M. Antonio [et al.] // *Renewable and sustainable polymers*. 2023. Vol. 15. P. 3443.

10. Панасюгин А. С., Цыганов А. Р., Машерова Н. П. Модифицированные глины как сорбенты, катализаторы, носители активных каталитических фаз. Минск: БГТУ, 2022. 198 с.

11. Influence of the organophilisation process on properties of the bentonite and mechanical properties of the clay/epoxy nanocomposites / A. Rapacz-Kmita [et al.] // *Archives of Metallurgy and Materials*. 2016. Vol. 61. P. 875–880.

12. Tijen S., Ulku Y. Modification and characterization of bentonite with quaternary ammonium and phosphonium salts and its use in polypropylene nanocomposites // *Thermoplastic Composite Materials*. 2013. Vol. 28. P. 1–25.

13. Synthesis and properties of silicone rubber/organomontmorillonite hybrid nanocomposites / S. Wang [et al.] // *Journal of applied polymer science*. 1998. Vol. 69. P. 1557–1561.

14. Shen Y. H. Preparation of organobentonite using nonionic surfactants. Netherlands: Chemosphere, 2001. 995 p.

15. Effect of clay treatment on the thermal degradation of PHB based nanocomposites / R. P. Ollier [et al.] // *Applied Clay Science*. 2016. Vol. 163. P. 146–152.

16. Modification of monomillonite fillers by ionizing radiation / Z. Zbigniew [et al.] // *Radiation physics and chemistry, Radiation technology*. 2007. Vol. 76. P. 34–35.

17. Nanoscale highly filled epoxy nanocomposite / N. Salahuddin [et al.] // *European polymer journal*. 2002. Vol. 38. P. 1477–1482.

18. Kim J.-T., Oh T.-S., Lee D.-H. Preparation and characteristics of nitrile rubber (NBR) nanocomposites based on organophilic layered clay // *Polymer International*. 2003. Vol. 52. P. 1058–1063.

19. Fornes T., Paul D. Structure and properties of nanocomposites based on nylon-11 and -12 compared with those based on nylon-6 // *Macromolecules*. 2004. Vol. 37. P. 1698–1709.

20. Schmidt D., Shah D., Giannelis E. New advances in polymer/layered silicate nanocomposites // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2002. Vol. 6. P. 205–212.

21. Пластмассы. Метод испытания на растяжение: ГОСТ 11262–2017. М.: Стандартинформ, 2018. 20 с.

22. Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов: ГОСТ 11645–1973. М.: Изд-во стандартов, 1994. 12 с.

## References

1. Giannelis E. P., Krishnamoorti R., Manias E. Polymer-silicate nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer science. *Advances in polymer science*, 1999, vol. 138, pp. 107–147.

2. LeBaron P. C., Wang Z., Pinnavaia T. J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied clay science*, 1999, vol. 15, pp. 11–29.

3. Alexandre M., Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials science and engineering*, 2000, vol. 28, pp. 1–63.

4. Krishnamoorti R., Vaia R. Polymer nanocomposites: synthesis, characterization, and modeling. Oxford, Oxford university press, 2002. 237 p.

5. Pinnavaia T., Beall G. Polymer-clay nanocomposites. New York, Wiley, 2000. 376 p.

6. Vaia R. A., Giannelis E. P. Polymer nanocomposites: status and opportunities. *MRS bulletin*, 2001, vol. 26, pp. 394–401.

7. Kickelbick G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. *Progress in polymer science*, 2003, vol. 28, pp. 83–114.

8. Sinha Ray S., Okamoto M. Polymer/Layered silicate nanocomposite: from preparation to processing. *Progress in polymer science*, 2003, vol. 28, pp. 1539–1641.

9. Antonio B. M., Afonso H. S. J., Carlos R. S. O., Washington M. Thermal, morphological and mechanical properties of multifunctional composites based on biodegradable polymers/bentonite. *Renewable and sustainable polymers*, 2023, vol. 15, p. 3443.
10. Panasyugin A. S., Tsyganov A. R., Masherova N. P. *Modifitsirovannyye gliny kak sorbenty, katalizatory, nositeli aktivnykh kataliticheskikh faz* [Modified clays as sorbents, catalysts, carriers of active catalytic phases]. Minsk, BGTU Publ., 2022. 198 p. (In Russian).
11. Rapacz-Kmita A., Moskla N., Dudek M., Gajek M., Mandecka-Kamien L. Influence of the organophilisation process on properties of the bentonite and mechanical properties of the clay/epoxy nanocomposites. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2016, vol. 61, pp. 875–880.
12. Tijen S., Ulku Y. Modification and characterization of bentonite with quaternary ammonium and phosphonium salts and its use in polypropylene nanocomposites. *Thermoplastic Composite Materials*, 2013, vol. 28, pp. 1–25.
13. Wang S., Long Ch., Wang X., Li Q., Qi Z. Synthesis and properties of silicone rubber/organomontmorillonite hybrid nanocomposites. *Journal of applied polymer science*, 1998, vol. 69, pp. 1557–1561.
14. Shen Y. H. Preparation of organobentonite using nonionic surfactants. Netherlands, Chemosphere, 2001. 995 p.
15. Ollier R. P., D'Amico D. A., Schroeder W. F., Cyrus V. P., Alvarez V. A. Effect of clay treatment on the thermal degradation of PHB based nanocomposites. *Applied Clay Science*, 2016, vol. 163, pp. 146–152.
16. Zbigniew Z., Grażyna P., Andrzej N., Krzysztof M. Modification of monomorillonite fillers by ionizing radiation. *Radiation physics and chemistry, Radiation technology*, 2007, vol. 76, pp. 34–35.
17. Salahuddin N., Moet A., Hiltner A., Baer E. Nanoscale highly filled epoxy nanocomposite. *European polymer journal*, 2002, vol. 38, pp. 1477–1482.
18. Kim J.-T., Oh T.-S., Lee D.-H. Preparation and characteristics of nitrile rubber (NBR) nanocomposite based on organophilic layered clay. *Polymer International*, 2003, vol. 52, pp. 1058–1063.
19. Fornes T., Paul D. Structure and properties of nanocomposites based on nylon-11 and -12 compared with those based on nylon-6. *Macromolecules*, 2004, vol. 37, pp. 1698–1709.
20. Schmidt D., Shah D., Giannelis E. New advances in polymer/layered silicate nanocomposites. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2002, vol. 6, pp. 205–212.
21. GOST 11262–2017. Plastics. Tensile testing method. Moscow, Standartinform Publ., 2018. 20 p. (In Russian).
22. GOST 11645–1973. Plastics. Method for determining the melt flow index of thermoplastics. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1994. 12 p. (In Russian).

### Информация об авторах

**Касперович Ольга Михайловна** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: kasperovichvolha@yandex.by. SPIN-код: 7558-2597. Scopus ID: 6504122970. ORCID: 0000-0002-1203-5206.

**Петрушеня Александр Федорович** – кандидат технических наук, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: petraf@belstu.by. SPIN-код: 8386-1599. ORCID: 0000-0002-0773-1792.

**Ленартович Лилия Алексеевна** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: lenartovich@belstu.by. SPIN-код: 7184-4473. Scopus ID: 57203741487. ORCID: 0000-0001-7876-9184. ResearcherID: H-5796-2016.

**Чернявский Алексей Викторович** – магистрант кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: alexeychernavskiy2004@gmail.com.

### Information about the authors

**Kasperovich Volha Mikhaylovna** – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kasperovichvolha@yandex.by. SPIN code: 7558-2597. Scopus ID: 6504122970. ORCID: 0000-0002-1203-5206.

**Petrushenya Aleksandr Fedorovich** – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: petraf@belstu.by. SPIN code: 8386-1599. ORCID: 0000-0002-0773-1792.

**Lenartovich Liliya Alekseevna** – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lenartovich@belstu.by. SPIN code: 7184-4473. Scopus ID: 57203741487. ORCID: 0000-0001-7876-9184. ResearcherID: H-5796-2016.

**Chernyavsky Aleksey Viktorovich** – Master's degree student, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alexeychernavskiy2004@gmail.com.

*Поступила 05.11.2025*

# СОДЕРЖАНИЕ

---

<b>ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ. БИОТЕХНОЛОГИИ</b> .....	5
<b>Журавский Н. А., Коробко Е. В., Ещенко Л. С., Воронцов Р. А., Щерба Л. С.</b> Исследование магнитореологических суспензий с дисперсными наполнителями на основе сложных оксидов железа .....	5
<b>Шевченко А. А., Королевич М. В., Андрианов В. М., Сергиевич О. А.</b> Получение и исследование микроструктуры и свойств экспериментальных образцов оснований гибридных интегральных микросхем, полученных из отходов монокристаллического кремния .....	14
<b>Касперович А. В., Боброва В. В., Ефремов С. А., Нечипуренко С. В.</b> Применение углерод-кремнистого гибридного наполнителя на основе карбонизированных отходов производства риса в протекторной части шины .....	26
<b>Войтенко А. И., Ратько А. А., Готто З. А., Шевчук В. В.</b> Одностадийная конверсия хлорида калия сульфатом аммония .....	45
<b>ПОЛИМЕРНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ</b> .....	54
<b>Вишневская Т. А., Прокопчук Н. Р.</b> Поведение наномодифицированного полиамида-6 в тепловом поле .....	54
<b>Лаптик И. О., Прокопчук Н. Р.</b> Повышение долговечности эпоксидных композитов наночастицами .....	64
<b>Прокопчук Н. Р., Ленартович Л. А., Рудковский А. Т.</b> Остаточный ресурс работоспособности полиэтиленовых газовых труб подземного залегания .....	72
<b>Вишневский К. В., Шашок Ж. С., Цзинь Хуэй Лэ, У Я Донг.</b> Оптимизация составов эластомерных композиций на основе поливинилметилсилоксанового каучука .....	80
<b>Говоровский В. О., Прокопчук Н. Р., Любимов А. Г., Касперович О. М.</b> Области применения ауксетических структур .....	92
<b>Масейков С. С., Касперович А. В., Боброва В. В., Колосовский Р. С., Францкевич В. С., Боровский Д. Н., Тихомиров С. Г., Карманова О. В.</b> Влияние органоминерального комплекса из вторичных материалов на свойства модельных эластомерных композиций на основе каучука общего назначения .....	105
<b>Касперович О. М., Петрушеня А. Ф., Ленартович Л. А., Чернявский А. В.</b> Полиолефиновые композиции, модифицированные алюмосиликатами .....	120

# CONTENTS

---

<b>CHEMICAL ENGINEERING. BIOTECHNOLOGIES</b> .....	5
<b>Zhuravskii N. A., Korobko E. V., Eshchenko L. S., Vorontsov R. A., Shcherba L. S.</b> Study of magnetorheological suspensions with dispersed fillers based on complex iron oxides .....	5
<b>Shevchenok A. A., Korolevich M. V., Andrianov V. M., Sergievich O. A.</b> Obtain- ing and studying of the microstructure and properties of experimental samples of hybrid integrated microcircuits bases manufactyred from waste monocrystalline silicon.....	14
<b>Kasperovich A. V., Bobrova V. V., Efremov S. A., Nechipurenko S. V.</b> Application of carbon-silica hybrid filler based on carbonized rice production waste in the tread part of a tire .....	26
<b>Vaitenka A. I., Ratko A. A., Hotto Z. A., Shauchuck V. V.</b> Single stage conversion of potassium chloride with ammonium sulfate .....	45
<b>POLYMER MATERIALS SCIENCE</b> .....	54
<b>Vishnevskaya T. A., Prokopchuk N. R.</b> Behavior of nanomodified polyamide-6 in a thermal field .....	54
<b>Laptik I. O., Prokopchuk N. R.</b> Improving the durability of epoxy composites with nanoparticles .....	64
<b>Prokopchuk N. R., Lenartovich L. A., Rudkovsky A. T.</b> Residual service life of underground polyethylene gas pipes .....	72
<b>Vishnevskii K. V., Shashok Zh. S., Jin Huile, Wu Yadong.</b> Optimization of formula- tion elastomeric compositions based on polyvinylmethylsiloxane rubber .....	80
<b>Govorovskiy V. O., Prokopchuk N. R., Liubimau A. G., Kasperovich V. M.</b> Appli- cation area of auxetic structures .....	92
<b>Maseykov S. S., Kasperovich A. V., Bobrova V. V., Kolosovsky R. S., Frantske- vich V. S., Borovsky D. N., Tikhomirov S. G., Karmanova O. V.</b> The influence of orga- nomineral complex from secondary materials on the properties of model elastomer com- positions based on general-purpose rubber .....	105
<b>Kasperovich V. M., Petrushenya A. F., Lenartovich L. A., Chernyavsky A. V.</b> Polyolefin compositions modified with aluminosilicates .....	120

Редактор *Е. С. Ватечкина*  
Компьютерная верстка *Е. А. Матейко, В. А. Маркушевская*  
Корректор *Е. С. Ватечкина*

Подписано в печать 13.02.2026. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>8</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.  
Усл. печ. л. 15,1. Уч.-изд. л. 13,5.  
Тираж 29 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:  
УО «Белорусский государственный технологический университет».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя,  
изготовителя, распространителя печатных изданий  
№ 1/227 от 20.03.2014.  
ЛП № 38200000001984.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.