Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук

ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ

МАТЕРИАЛЫ XVII ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ (01 ноября 2022 г., Москва)

Москва МЦАИ РАН 2022 УДК 536:539:544:547:621:662:678 ББК 30.37 Т38

Редакционная коллегия: *Ю.Г. Паршиков, В.Г. Бутенко, Н.В. Прудников*

Технологии и материалы для экстремальных условий: материалы XVII Всероссийской научной конференции, 01 ноября 2022 г., г. Москва / Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук; под общей редакцией акад. Б.Ф. Мясоедова – М.: Белый Ветер, 2022. — 186 с. — ISBN 978-5-907556-61-4

В издании представлены материалы XVII Всероссийской научной конференции «Технологии и материалы для экстремальных условий», содержащие результаты теоретических и экспериментальных исследований по следующим перспективным направлениям:

- Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов.
- Химические проблемы получения и преобразования энергии, фундаментальные исследования в области использования альтернативных и возобновляемых источников энергии.
- Фундаментальные исследования в области химии и материаловедения в интересах обороны и национальной безопасности.

Сборник материалов конференции предназначен для научных работников и специалистов в области создания технологий и специальных материалов для экстремальных условий.

Утверждено к печати Программным комитетом конференции

ISBN 978-5-907556-61-4

© МЦАИ РАН

СОДЕРЖАНИЕ

	I. Полимерные материалы и композиты на их основе	Стр.
1	В.В. Битт, Е.В. Калугина, Ю.Г. Паршиков, А.В. Саморядов Термические свойства полифениленсульфидов отечественного и зарубежного производства	6
2	В.В. Битт, Е.В. Калугина, Ю.Г. Паршиков, А.В. Саморядов Термические превращения и стабилизация полифениленсульфида	15
3	<i>Н.Г. Гилева, В.А. Крайкин, С.Н. Салазкин, А.В. Саморядов и др.</i> Исследование свойств полиариленэфиркетонов	24
4	В.Б. Иванов, А.В. Куценова, Е.В. Калугина, А.В. Саморядов Термодеструкция композита на основе полифениленсульфида в области высоких и средних температур	32
5	Д.П. Кирюхин, Г.А. Кичигина, П.П. Кущ, В.Н. Василец и др. Теломеры тетрафторэтилена с перфторированными концевыми функциональными звеньями.	40
6	$M.C.$ Шебанов, $B.\Gamma.$ Бова, $J.Б.$ Шиянова, $B.Б.$ Иванов и $\partial p.$ Определение прочности матрицы при сдвиге на границе с волокном в композиционном материале по совокупности измерений прочности единичных филаментов, нити и микропластика.	51
7	Александр В. Щегольков, Ф.Ф. Комаров, А.В. Щегольков и др. Микроструктура и электрофизические свойства эластомеров и реактопластов, модифицированных углеродными нанотрубками.	57
	II. Инновационные технологии и материалы	
8	В.В. Просянюк, И.С. Суворов, Н.В. Прудников, А.П. Ярмола К вопросу о расчётных исследованиях источников тока на основе энергетических конденсированных систем	65
9	А.С. Кузнецова, А.Я. Мехряков, Н.В. Юшков Алюминиевый конденсатор с твердым полимерным электролитом	71
10	Б.Ю. Паршиков, Н.В. Прудников Перспективные оптико- электронные системы кругового обзора	76
11	<i>И.Н. Абросимов, В.В. Кузнецов, В.К. Иванов</i> Отображение метрологических характеристик исследуемого объекта и параметров информационных сигналов в рельефе поверхности тела неопределённости.	88

12	С.Д. Корнильев, Ф.Н. Бузылев, С.Н. Щербакова Метод сопоставления изображений на основе алгоритма SIFT
13	Д.Г. Прадун, Ф.Н. Бузылев, С.Н. Щербакова Программно- аппаратный комплекс для распознавания автомобильных номеров
14	Д.Г. Прадун, С.Д. Корнильев, Ф.Н. Бузылев Реконструкция изображений при помощи генетических алгоритмов
15	С.Д. Корнильев, Ф.Н. Бузылев, С.Н. Щербакова Цифровая обработка изображения на основе синглтонной модели нечеткого логического вывода
16	С.Н. Щербакова, Е.А. Чеботарева, Ф.Н. Бузылев Энергетический и точностной расчет для приемного канала импульсного лазерного дальномера.
	III. Прикладная фотоника. Экология
17	В.П. Грачев, А.С. Джалмуханова, М.Л. Бубнова и др. Полиуретаны – как перспективные матрицы для фотохромных материалов.
18	А.В. Щегольков, М.С. Липкин, А.В. Щегольков Фотоэлектрохромный электрод оксида вольфрама с улучшенными электрохимическими и электрохромными свойствами. 1
19	В.О. Скрипачев Возможности малых космических аппаратов для мониторинга экстремальных ситуаций в различных геосферах Земли
20	В.О. Скрипачев, И.В. Суровцева Результаты обработки данных спутникового СВЧ-радиометра при оценивании экстремальных ситуаций в окружающей среде
21	А.В. Переславцев, С.А. Вощинин, А.В. Артемов, П.И. Петренко и др. Мобильные малогабаритные установки плазменной переработки отходов для работы в экстремальных условиях крайнего севера
22	М.В. Дюбанов, А. В. Артемов, А.В. Переславцев, С.А. Вощинин и др. Производство водорода в процессе плазменной переработки отходов

I. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И КОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДОВ ОТЕЧЕСТВЕННОГО И ЗАРУБЕЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА

В.В. Битт 1 , Е.В. Калугина 1 , Ю.Г. Паршиков 2 , А.В. Саморядов 2

¹Общество с ограниченной ответственностью «Группа ПОЛИПЛАСТИК», ул. Генерала Дорохова, д.14. 119530, г. Москва, Россия

²ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, ул. Профсоюзная, д.65, стр.6, 117342, г. Москва, Россия

В настоящее время среди высокотермостойких термопластов наибольшим спросом и темпами роста объемов производства и применения характеризуются полифениленсульфиды (ПФС) [1-4], производство которых осуществляют более 25 компаний разных стран, а марочный ассортимент материалов на их основе превышает 100 наименований [2-7].

До 2022 г. производство ПФС в РФ отсутствовало, вследствие чего в производстве отечественной продукции применялись различные композиционные материалы на основе ПФС, закупаемые по импорту в объеме порядка 150-200 тонн в год. И-за введенных странами Запада санкций, запрещающих транспортные перевозки и оплату в долларах и евро, с марта 2022 г. поставки ПФС практически прекратились, вследствие чего проведение работ по разработке и освоению отечественного производства ПФС и других полимеров, способных по своим технологическим, прочностным и эксплуатационным характеристикам заменить и конкурировать с импортными аналогами, стало особенно актуальным и важным.

В данной статье представлены результаты исследований термических и технологических характеристик $\Pi\Phi C$ иностранного производства с отечественным образцом $\Pi\Phi C$ опытной партии, малотоннажное производство которого освоено в 2022 г. [8].

Объекты исследований

Для проведения исследований нами были использованы:

- полифениленсульфид линейного строения марки $\Pi\Phi C$ - Π с показателем текучести расплава (ПТР), равным 178 г/10 мин. отечественного производства;
- полифениленсульфид линейного строения марки PPS Torelina M2588 с ПТР, равным 312 г/10 мин. компании Toray (Япония);

- полифениленсульфид линейного строения марки NHU-PPS 1330C с ПТР, равным 310 г/10 мин., компании Zhejiang NHU Special Materials Co., Ltd. (KHP).

Методы и методики исследований

Исследование термических характеристик полимеров проводили на приборе синхронного термического анализа (ТГА/ДТА) модели STA 449 F5 Jupiter фирмы Netzesch (Германия) на воздухе при динамическом нагреве со скоростями 2, 5, 10 и 20 °С /мин.

Реологические характеристики материалов исследовали методом ротационной вискозиметрии на приборе AR2000ex фирмы TA Instruments (США) в диапазоне скоростей сдвига от 0,1 до 600 1/с.

Показатель текучести расплава полимеров измеряли в соответствии с ГОСТ 11645-73 на пластометре Davenport MFI-9 фирмы Lloyd Instruments (Великобритания).

Качественный состав летучих продуктов, выделяющихся из РФС при нагревании, определяли методом Γ X-MC с помощью хромато-масс-спектрометра фирмы Thermo Scientific (США) по методике, подробно описанной в работе [9].

Результаты и обсуждение

По данным динамического ТГА при скорости нагрева 10°С/мин начало потерь массы ПФС марок Torelina M2588 и ПФС-П на воздухе (рис. 1-3) наблюдается при температурах 492 и 495°С, а в инертной среде - при 499 и 503°С, соответственно. По показателям термостойкости эти ПФС превосходят полифениленсульфид марки NHU-PPS 1330С, температуры начала разложения которого на воздухе и в инертной атмосфере практически одинаковы (таблица 1).

Процесс термодеструкции исследованных ПФС двухстадийный, протекающий с закономерностями, характерными для ПФС [9]. На 1-ой стадии деструкции потери массы составляют до 35%, при этом при испытаниях на воздухе имеет место полное разложение полимеров в области 800°С, а в инертной среде формируется коксовый остаток в количестве порядка 40 мас.%. Отметим, что при термодеструкции на воздухе основная масса потерь приходится на 2-ую стадию разложения, а в инертной - на первую.

Показатели термостойкости отечественного ПСФ-П и PPS Torelina-M2588 практически одинаковы и выше, чем у NHU-PPS 1330.

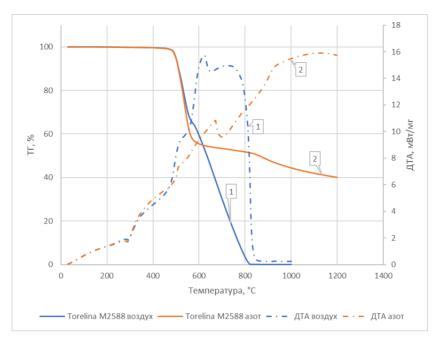


Рисунок 1 - Динамический ТГА образца Torelina M2588 при скорости нагрева 10°С /мин: 1 - в воздушной среде, 2 - в среде азота

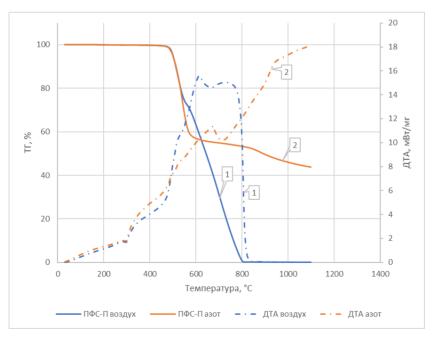


Рисунок 2 - Динамический ТГА образца ПФС-П при скорости нагрева 10° С /мин: 1 - в воздушной среде, 2 - в среде азота

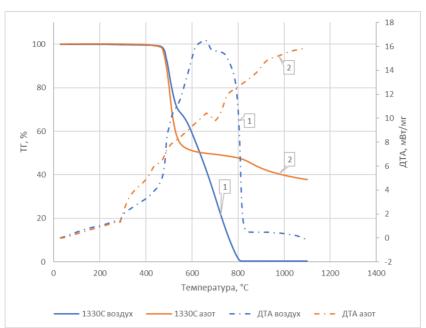


Рисунок 3 - Динамический ТГА на воздухе образца NHU-PPS 1330C при скорости нагрева 10° С /мин: 1 - в воздушной среде, 2 - в среде азота Таблица 1 - Данные динамического ТГА ПФС при скорости нагрева 10° С/мин

	Марка (обозначение) полифениленсульфида					
Наименование	Испытания на воздухе			Испытания в среде азота		
показателя	PPS Torelina- M2588	NHU- PPS 1330C	ПФС- П	PPS Torelina- M2588	NHU- PPS 1330C	ПФС- П
Температура начала разложения на 1-й стадии, °С	495	481	492	499	479	503
Температура окончания 1-й стадии, °С	554	527	544	564	533	567
Массовые потери, %	34,55	31,36	27,45	46,63	50,26	45,28
Температура начала 2-ой стадии разложения, °C	585	578	579	834	810	828

Массовые потери, %	65,41	68,19	72,44	13,21	12,27	12,49
Температура полного разложения, °C	807	792	793	>1000	>1000	>1000

Качественный состав летучих соединений, выделяющихся при нагревании полимеров (200°С, 1 ч), определяли на хромато-масс-спектрометре фирмы Thermo Scientific: газовый хроматограф марки Trace 1310, масс-детектор марки ISQ.

Как видно из данных таблицы 2, в которой просуммированы результаты хромато-масс-спектрометрии (рис. 4-6), состав летучих соединений, выделенных из образцов исследованных ПФС, в целом схож с результатами ранее проведенных исследований ПФС [9]: с достаточно высокой интенсивностью присутствует пики N-метил-2-пирролидона, применяемого в качестве растворителя для синтеза ПФС, в значительно меньшей степени присутствуют предельные алканы и ксилолы, являющиеся органическими примесями используемых при производстве ПФС растворителей, а также небольшие количества хлорзамещенных бензолов относящимися к исходному мономеру и его производным.

Таблица 2 - Качественный состав летучих продуктов, выделенных из $\Pi\Phi C$

Наименование вещества*	PPS Torelina- M2588	NHU-PPS 1330C	ПФС-П
	W12388	1330C	,
Толуол	N.		ν
Мета-ксилол	$\sqrt{}$		$\sqrt{}$
Пара-ксилол	$\sqrt{}$	$\sqrt{}$	$\sqrt{}$
Бензол, 1-этил-2-метил-	$\sqrt{}$		$\sqrt{}$
1,3,5-Триметилбензол	$\sqrt{}$		
4-Гидроксибутановая кислота		$\sqrt{}$	
Октаметилциклотетрасилоксан		$\sqrt{}$	
Декан		$\sqrt{}$	$\sqrt{}$
1,4-Дихлорбензол	$\sqrt{}$	$\sqrt{}$	$\sqrt{}$
2-Этил-1-гептанол		$\sqrt{}$	
2-Пирролидинон, N-метил-	$\sqrt{}$	$\sqrt{}$	$\sqrt{}$
1,2,4-Трихлорбензол			V
Хлорсодержащий	2	2/	
ароматический амин	V	V	

*В таблице приведены соединения, содержание которых составляет более 1.5% от общей массы выделившихся продуктов

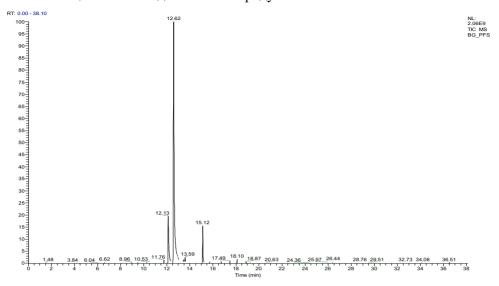


Рисунок 4 — Хроматограмма летучих продуктов, выделенных из образца $\Pi\Phi C\text{-}\Pi$

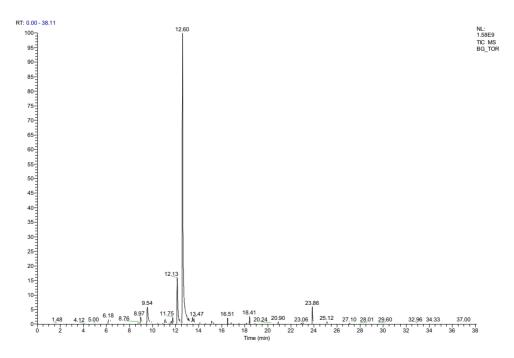


Рисунок 5 - Хроматограмма летучих продуктов, выделенных из образца Torelina M2588

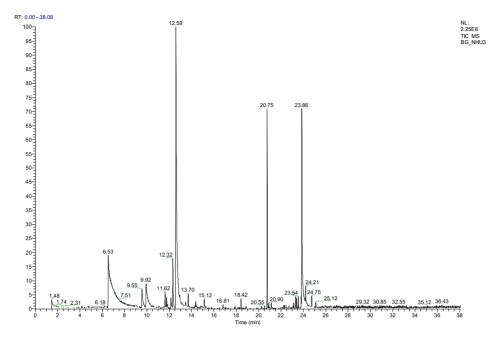


Рисунок 6 - Хроматограмма летучих продуктов, выделенных из образца NHU-PPS 1330C

Исходя из состава летучих примесей, выявленных по результатам хромато-масс-спектрометрического исследования образцов ПФС (таблица 2), видно, что у NHU-PPS 1330C он отличается от состава примесей, обнаруженных у ПФС марок Torelina M2588 и ПФС-П, что, вероятнее всего, является причиной его более низких показателей термостойкости (таблица 1).

Температурный интервал плавления исследованных ПФС примерно одинаков, но температура пика плавления (пики плавления определены из кривых ДТА при скорости нагрева 10 град/мин) отечественно ПФС-П немного выше (299°С), чем у импортных аналогов (285°С и 289°С для ПФС Torelina M2588 и NHU-PPS 1330С, соответственно), что обусловлено разной степенью кристалличности исходных образцов, заметно влияющей на процесс плавления полимера.

Вязкость расплавов исследованных ПФС в диапазоне скоростей 500-2000 1/c. охватывающем значений. сдвига весь диапазон воздействующих на расплав при экструзии и литье под давлением, с увеличением скорости сдвига имеет тенденцию к понижению (рис. 7), при этом у отечественного образца это понижение более выражено. В показатели текучести всех ПФС находятся приемлемом для их переработки методом литья под давлением и компаундирования с волокнистыми и дисперсными наполнителями.

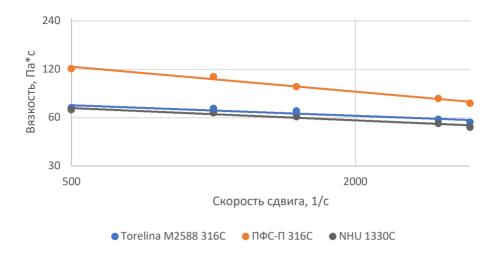


Рисунок 7 - Зависимость вязкости расплава полифениленсульфидов M2588, NHU 1330C, ПФС-П от скорости сдвига при температуре 316°C

Таким образом, проведенными исследованиями установлено, что опытный ПФС отечественного производства по чистоте и термическим характеристикам не уступает зарубежным аналогам и обладает хорошими технологическами свойствами, обеспечивающими его переработку литьем под давлением и использование для получения композиционных материалов с различными наполнителями.

Список использованных источников

- 1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
- 2. Саморядов А.В., Иванов В.Б., Калугина Е.В. Свойства и применение стеклонаполненных полифениленсульфидов // Российский химический журнал. -2020. т. 64. № 4. с. 3-19. DOI: 10.6060/rcj.2020644.1
- 3. Полифениленсульфид: производство, применение, перспективы // Полимерные материалы. -2012. № 2. С. 40-44.
- 4. Тенденции рынка полифениленсульфида в мире и России // Евразийский химический рынок. 2013. № 10(109). С. 24-30.
- 5. Жукова И. Суперконструкционный полимер полифениленсульфид, сравнение областей его применения в России и мире // Презентация доклада. Интерпластика-2017. Москва, 24-27 января 2017 / сайт: plastinfo.ru.
- 6. Барвинский И.А., Барвинская И.Е. Справочник по литьевым термопластичным материалам / Сайт: www.barvinsky.ru

- 7. База полимеров / Сайт: www.plasinfo.ru.
- 8. Первые опытные партии полифениленсульфида получены в Казани / сайт: plastinfo.ru>Информация>Новости>49670 14.06.2022
- 9. Калугина Е.В., Битт В.В., Саморядов А.В., Паршиков Ю.Г. Исследования термических характеристик полифениленсульфидов // Пластические массы. № 3-4. 2022. С. 25-29. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-25-29.

УДК 678.01

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА

В.В. Битт 1 , Е.В. Калугина 1 , Ю.Г. Паршиков 2 , А.В. Саморядов 2

¹Общество с ограниченной ответственностью «Группа ПОЛИПЛАСТИК», ул. Генерала Дорохова, д.14, 119530, Москва, Россия ²ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия

Достижения химии высокомолекулярных соединений за период с 80-х годов прошлого века по настоящее время показывают, что значительных успехов в этом направлении удалось достичь путем создания ряда поликонденсационных полимеров, сочетающих в своем составе ароматическое ядро и гетероцепные фрагменты. Высокие температуры размягчения, которые обычно лежат в интервале выше 250-350°C. одной стороны, являются весьма существенным свойством положительным этих соединений. показывая формоустойчивость в изделиях даже в ненаполненном варианте вплоть до 200-300°C и выше [1]. С другой стороны, близость температур плавления и начала деструкции затрудняет переработку этих материалов. Поэтому становится актуальным вопрос стабилизации термостойких полимеров при повышенных температурах переработки, т.е. в интервале 300-400°C. При этом традиционная задача стабилизации полимеров в процессе длительной эксплуатации (в данном случае также при повышенных температурах) не снимается.

Объекты и методы исследований

B объектов были качестве исслелования использованы полифениленсульфиды линейного с показателями текучести расплава (ПТР), измеренным при 316°C и нагрузка 5 кг, равными 55, 60, 110, 450 и 1700 г/10 мин., а также серийно производимые П Φ С марок NHU 1230С и NHU 1330C с ПТР, равным 150 и 300 г/10 мин., соответственно. В стабилизаторов были протестированы качестве фенольные антиоксиданты (АО), стерически затрудненные фосфиты (СФ) и амины (HALS), а в качестве модификатора ударной вязкости использовали статистический сополимер этилена с глицидилметакрилатом марки ФП-1.

В качестве аппаратурных физико-химических методов анализа применяли методы динамического ТГА/ДТА (STA 449 F5 Jupiter фирмы Netzesch (Германия) и ДСК (DSC 6000 (Perkin Elmer, США), (хромато-

масс-спектрометр Thermo Scientific (США), газовый хроматограф Trace 1310, квадрупольный масс-детектор ISQ), виброреометрии (AR2000ex фирмы TA Instruments (США) и капиллярной реометрии (CEAST SMART RHEO 5000, 316°C, капилляр D=1 мм).

Результаты исследований

Проведенным методом хромато-масс-спектрометрии (вариант Head-space) установлено, что в исследованных образцах качественный состав низкомолекулярных летучих продуктов при парофазном отборе пробы при 200°С ПФС практически идентичен.

В составе летучих продуктов идентифицированы более 35 соединений, включая вещества в следовых количествах, основными из которых являются остатки растворителей (N-метилпирролидон, диметилфрмамид), используемых для синтеза и отмывки ПФС, и низкомолекулярные соединения, представляющие собой дихлорбензол (исходный мономер) и его производные. Но согласно ТГА-исследованиям, указанные примеси, содержащиеся в исследованных ПФС, не оказывают существенного влияния на показатели термических характеристик полимеров [2].

Вместе с тем, исследование реологических характеристик в диапазоне скоростей сдвига 500-3500 1/с, охватывающем весь диапазон значений скоростей сдвига при экструзии и литье под давлением, показали, что при увеличении скорости сдвига вязкость образцов незначительно понижается (рисунок 1).

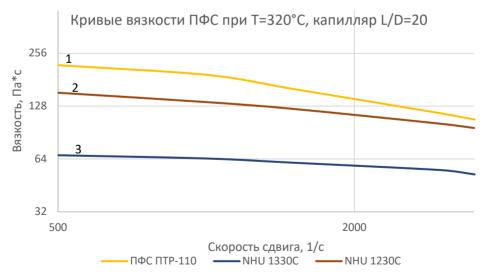


Рисунок 1 - Зависимость вязкости расплава ПФС от скорости сдвига $1-\Pi\Phi\text{C-}110,\,2-\text{NHU}\,1230\text{C},\,3-\text{NHU}\,1330\text{C}$

Изменение показателя текучести расплава (ПТР) ПФС коррелирует с характером изменения кривых течения и одинаков для всех исследованных образцов: с повышением температуры в интервале от 290 до 320°C значение ПТР увеличивается.

Снижение вязкости расплава ПФС и коррелируемое с этим повышение значения ПТР свидетельствуют о том, что в расплаве при температурах переработки протекают процессы деструкции, приводящие к уменьшению его молекулярной массы.

Изготовление композиционных материалов из ПФС и их

Изготовление композиционных материалов из ПФС и их переработка в изделия методами литья под давлением и экструзии, требуют достаточно длительного нахождения полимера в расплаве (до 15-20 минут), что предопределяют необходимость проведения исследований по термостабилизации, прежде всего расплава полимера, предотвращающей термическую и термоокислительную деструкцию полимера в процессах изготовления и переработки и обеспечивающую сохранение эксплуатационных свойств в получаемых изделиях.

Согласно результатам хромато-масс-спектрометрии в составе летучих продуктов, выделенных из ПФС в температурном интервале переработки 290-340°С идентифицированы осколки макромолекулы ПФС длиной [-S-Ph-]1-6, а также окисленные структурные фрагменты типа эндопероксидов, (м/z 270) и п-дихлорфенил-сульфоксид (м/z 270). Идентифицированные в составе продуктов деструкции ПФС эндопероксиды являются типичными представителями первичных продуктов окисления полигетероариленов [3].

При плавлении ПФС на воздухе или даже в инертной среде с

При плавлении ПФС на воздухе или даже в инертной среде с небольшими примесями кислорода (например, при вакуум-экструзии) имеет место поглощение кислорода, что при визуальном наблюдении это выражается в интенсивном пожелтение расплава при выходе из сопла при экструзии нестабилизированного ПФС. Поглощение кислорода нестабилизированным образцом ПФС при плавлении в воздушной среде хорошо фиксируется на ДСК-термограммах в виде экзотермического эффекта, отсутствующего у стабилизированного ПФС (рис. 2).

Аналогичная картина характерна для большинства термостойких полимеров [3], но особенно выражена в алифатико-ароматических структурах, например, ПЭТФ и ПБТ (рис. 2). Эндотермический пик в диапазоне температур 260-290°C связан с плавлением нестабилизированного и стабилизированного образцов ПФС.

В температурной области переработки ПФС 290-340оС все

В температурной области переработки ПФС 290-340оС все классические термостабилизаторы нетермостабильны, за исключением, пожалуй, соединений металлов переменной валентности, которые не применимы для стабилизации материалов, предназначенных для изделий

электротехнической и электронной техники, поэтому в данной работе для разработки термостабилизирующей системы ПФС были протестированы различные добавки [4]:

- классические фенольные антиоксиданты (AO) стерически затрудненные фенолы первичные антиоксиданты ингибиторы свободных радикалов;
- стерически затрудненные фосфиты $(C\Phi)$ вторичные антиоксиданты ингибиторы гидропероксидов и стерически затрудненные амины (HALS).

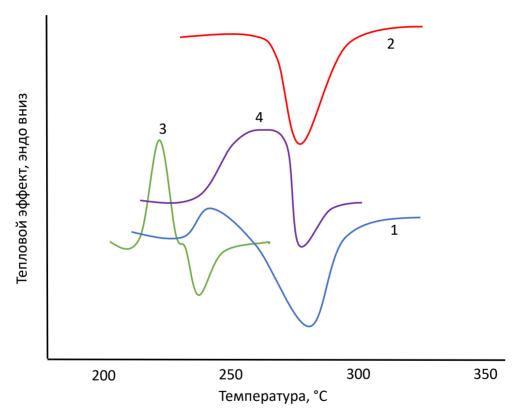


Рисунок 2 - Термограммы ДСК в воздушной среде: 1 - ПФС без антиоксиданта, 2 - ПФС с добавлением фенольного АО; 3 - нестабилизированный ПБТ, 4 – нестабилизированный ПЭТФ

Из приведенных на рисунке 3 кривых изменения вязкости расплава (по величине крутящего момента) видно, что вязкость расплава нестабилизированного ПФС возрастает вплоть до максимальной экспозиции в 60 мин, что указывает на протекание процесса сшивки. При введении АО кривая вязкости расплава ПФС выходит на плато за 20 мин

и не изменяется в исследованном временном промежутке, что свидетельствует о стабилизации вязкости расплава (ингибировании реакций сшивания) и достижения эффекта технологической термостабильности.

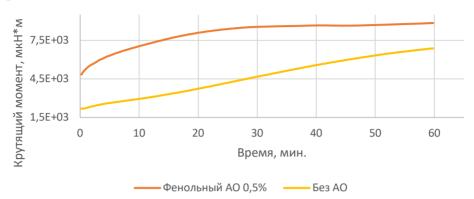


Рисунок 3 - Зависимость крутящего момента от времени при T=300°C

Наряду с задачей стабилизации при переработке, не менее важной задачей является изучение поведения материала при температурах эксплуатации – твердофазное старение. Учитывая, что изделия из ПФС работают при повышенных температурах вплоть до 240 и кратковременно до 270°С, был проведен классический тест оценки эффективности стабилизирующего действия различных антиоксидантов - по массовым потерям композиций при твердофазном старении в течение 60 суток при 200°С.

Наибольшая потеря массы обнаружена в нестабилизированном образце (рисунок 4). Образцы, стабилизированные HALS и фосфитом, в течение первых 72 часов проявляют тенденцию к прибавлению массы, что связано с поглощением кислорода, образованием и накоплением в макромолекуле кислородсодержащих структур — эндопероксидов. Механизм действия этих добавок направлен на ингибирование пероксидных и гидропероксидных радикалов, вероятно, поэтому на начальных стадиях термоокисления (до образования и накопления PhO* PhOO*) мы наблюдаем прирост на кривой массовых потерь и экзотерму ДСК вблизи плавления (рисунок 2). Композиция, стабилизированная фенольным АО - ингибитором свободных радикалов практически не теряет массу на ранних стадиях термоокисления. Стабилизирующий эффект проявляется в величине массовых потерь при каждой конкретной экспозиции в стабилизированных ПФС и нестабилизированном образце.

Пожелтение нестабилизированной композиции $\Pi\Phi C$ обнаруживается в первые часы термоокисления. При добавке 0.1% HALS

и фосфита также наблюдается незначительное пожелтение $\Pi\Phi C$, при увеличении дозировки до 0.5% пожелтение затормаживается примерно на сутки, а при введении аминофенола – на 48 часов.

Наиболее устойчивым к изменению цвета оказался образец с аминофенолом, введенным в количестве 1%. Все образцы снаружи полностью обугливаются после 15 суток. Однако, на срезе наблюдается монотонное осветление — классический эффект твердофазного старения гетероцепных полимеров (рисунок 4).

Образующийся плотный кокс на поверхности образца некоторое время препятствует проникновению кислорода вглубь и стабилизирует весь комплекс свойств. Причем, окисленный по поверхности материал составляет всего 100 -200 мкм и, если подробить такое изделие его можно повторно экструдировать для получения новых изделий, причем практически без изменения исходных свойств.

В процессе твердофазного старения в ПФС наряду с реакциями термоокисления протекают реакции посткристаллизации — степень кристалличности увеличивается от 31 до 49% при максимальной экспозиции в течение 25 суток.

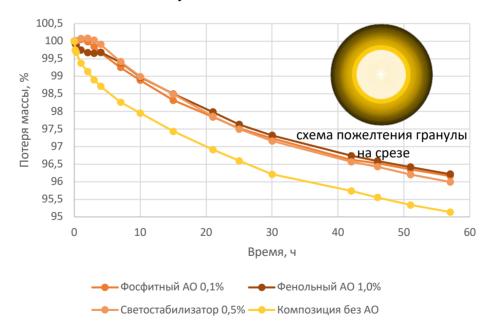


Рисунок 4 - Потери массы нестабилизированной и стабилизированных ПФС при твердофазном старении на воздухе в течение 60 суток при 200°С

Таким образом, для стабилизации расплава ПФС в процессах изготовления и переработки оптимальным является использование термостабилизирующей смеси, включающей первичный антиоксидант

из класса затрудненных фенолов или аминофенолов и вторичный антиоксидант из класса стерически затрудненных фосфитов [5].

В силу специфики переработки полимеров методом экструзии - низковязкие марки ПФС, т.е. с высоким ПТР (110, 150, 300, 450 и 1700 г/10 мин.) оказались не пригодными и для исследований был выбран ПФС, имеющий ПТР 55 г/10 мин, но вязкость расплава даже этого высокомолекулярного ПФС для переработки экструзией оказалась недостаточной. Из-за высокой текучести базовых ПФС экструдировать их без дополнительной модификации или наполнения практически невозможно: при температуре 280-290°С до пика плавления ПФС, расплав недостаточно гомогенный с очень высокой вязкостью, а при 300-310°С отмечено резкое снижение вязкости расплава. Вследствие чего для получения экструзионной марки ПФС потребовалось применение модификатора, повышающего вязкость, в качестве которого использовали сополимер полиэтилена с глицидилметакрилатом.

При введении полимерного модификатора отмечено увеличение вязкости расплава ПФС, что наглядно видно на рисунке 5.

С увеличением концентрации модификатора значение ПТР падает, что свидетельствует об увеличении вязкости композиции. Увеличение концентрации модификатора выше 25 масс.% нецелесообразно из-за ухудшения совместимости, что обнаруживается на стадии экструзии неравномерностью стренги, расслоением и пульсацией расплава.

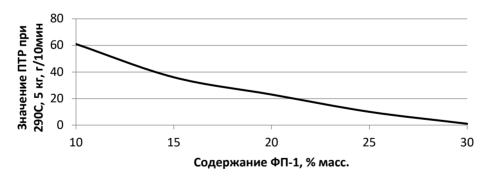


Рисунок 5 - Концентрационная зависимость влияния модификатора на вязкость расплава ПФС-55

Характер изменения вязкости при введении модификатора меняется в сторону реакций разветвления и сшивания $\Pi\Phi C$ — выдержка материала в расплаве приводит к увеличению вязкости. Из-за более высокой вязкости расплава модифицированные композиции $\Pi\Phi C$ легко экструдируются в более широком диапазоне температур, хотя увеличение температуры всего на $10^{\circ}C$ заметно уменьшает их вязкость расплава.

В таблице 1 представлены данные, по которым можно судить о технологической термостабильности (по коэффициенту термостабильности) исходного ПФС и ПФС с добавкой модификатора вязкости. Из таблицы 1 видно, что для исходного ПФС с увеличением времени пребывания материала в камере пластометра происходит рост значения ПТР, в то время как для композиции с модификатором наблюдается обратная зависимость: реакции разветвления и сшивания превалируют над реакциями деструкции, из чего следует, что введение модификатора позволяет изменить характер макромолекулярных превращений ПФС в расплаве при переработке, выражающийся в существенном повышении термостабильности расплава.

Таблица 1 - Технологическая термостабильность ПФС

Материал	Время выдержки, мин.	ПТР 290°С, 5 кг	Коэффициент термостабильности ПТР _{5мин} /ПТР _{20мин}
ПФС (порошок)	5 10 20	63 75 84	0,75
ПФС+функционал- изированный полиолефин	5 20	30 10	3,00

Отмеченное обстоятельство позволяет существенно улучшить технологические характеристики и повысить термостабильность расплава экструзионных композиций ПФС за счет введения полимерного модификатора и получить дополнительный эффект за счет сокращения количества вводимых традиционных термостабилизаторов.

В результате проведенных исследований изучено термическое поведение ПФС и влияние на протекающие процессы стабилизаторов и модификаторов. Показано, что оптимальным решением по стабилизации расплава ПФС в процессах изготовления и переработки, и сохранности эксплуатации свойств процессе является использование термостабилизирующей смеси, содержащей первичный антиоксидант из класса затрудненных фенолов или аминофенолов и вторичный антиоксидант стерически затрудненных фосфитов. класса ИЗ Установлено, что введение полимерного модификатора позволяет значительно улучшить технологические свойства ПФС и реализовать нестандартный комплексный подход к термостабилизации композиций ПФС: модификация вязкости + термостабилизация.

Список использованных источников

- 1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
- 2. Битт В.В., Борисова О.В., Кудрявцева М.В., Калугина Е.В., Саморядов А.В. Термостабильность, стабилизация, технологические примеси полифениленсульфида. // Полимерные трубы. -2018. № 4(62). Ноябрь. С. 54-58.
- 3. E.V.Kalugina, K.Z.Gumargalieva, G.E.Zaikov Thermal Stability of Engineering Heterochain Thermoresistant Polymers. Boston.:VSP, 2004. 279 p.
- 4. Добавки к полимерам. Справочник / [X. Цвайфель и др.]: Перевод с англ. под ред. В.Б. Узденского СПб: Профессия, 2010. 1138 с.
- 5. Патент РФ № 2635136, МКП С08L81/04. Композиционный стеклонаполненный материал на основе полифениленсульфида / Общество с ограниченной ответственностью «Терморан» заявка № 2016135267 от 30.08.2016 г., опубл. 09.11.2017 г., бюл. № 31.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ

Н.Г. Гилева 1 , В.А. Крайкин 1 , С.Н. Салазкин 2 , А.В. Саморядов 3 , С.Е. Зверев 4

¹ФГБУН Уфимский Институт химии Российской академии наук проспект Октября, 71450054, г. Уфа, Россия ²ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, ул. Вавилова, 28, 119991 Москва, Россия

³ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия ⁴Общество с ограниченной ответственностью «Группа ПОЛИПЛАСТИК», ул. Генерала Дорохова, д.14, 119530, Москва, Россия

В ряду высокотермостойких термопластов заметное место занимают полиариленэфиркетоны (ПАЭК) [1-2], наибольшее практическое применение среди которых нашел полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) марки Victrex. В настоящее время производство ПЭЭК Victrex и композиционных материалов на его основе осуществляют более 10 компаний с годовом объемом производства более 6 тыс. тонн [3].

Несмотря широкое распространение ПЭЭК исследования в области ПАЭК продолжаются, о чем свидетельствует большой объем литературных данных по синтезу, свойствам и областям их применения [2]. При этом большое внимание уделяется получению высокотехнологичных ПАЭК, способных перерабатываться методом литья под давлением в детали сложной конфигурации. С этой точки зрения перспективными, представляются ПАЭК, обладающие хорошими технологическими свойствами и получаемые из доступного исходного сырья, в частности, из дифенилоксида и хлорангидридов тере- и изофталевой кислот [1, 4-5]. Варьированием мольного соотношения дихлорангидридов можно регулировать температуры стеклования, плавления, степень кристалличности и другие характеристики ПАЭК в широких пределах. Показано, что указанные ПАЭК относятся к частично кристаллическим полимерам, и по сравнению с ПЭЭК Victrex могут перерабатываться из расплава при более низких температурах (330-340°C против 360-380°C), а более высокая температура стеклования (150-195°C против 143°C) обеспечивает эксплуатацию при более высоких температурах [1, 5, 7].

Исследованиям некоторых свойств ПАЭК, полученных из

дифенилоксида и хлорангидридов тере- и изофталевой кислот посвящена данная работа.

Объекты и методы исследований

В качестве объектов исследований использовали ПАЭК общей формулы:

с соотношением структурных звеньев (p/q = 0,3/0,7) и приведенной вязкостью в серной кислоте, равной 0,65 (шифр ПКИТ-1) и ηпр=1,4 дл/г (шифр ПКИТ-2). Данные полимеры были получены реакцией электрофильного замещения дифенилоксида с хлорангидридами изо- и терефталевой кислот в присутствии катализатора (хлористый алюминий) по известной методике [1-2, 4-5]. Синтез ПАЭК проводиди в дихлорэтане, отмывку ПКИТ-1 осуществляли 70% водным раствором этанола, водой и ацетоном, а ПКИТ-2 метанолом и ацетоном. Концевые группы полимеров блокированы монофункциональными соединениями.

Метолики исследования

Термогравиметрический анализ (ТГА) полимеров проводили на установке термического анализа модели TGA Q50 фирмы TA Instruments в соответствии с ГОСТ 9.715 при скорости подъема температуры 2, 5, 10 и 20 $^{\circ}$ С /мин., атмосфера — воздух.

Качественный состав выделяющихся при нагревании летучих соединений определяли методом ГХ-МС с помощью хромато-масс-спектрометра фирмы Thermo Scientific: газовый хроматограф марки Trace 1310, масс-детектор марки ISQ. Условия хроматографического анализа: капиллярная колонка TG-5MS ф. Thermo Scientific длиной 30 м, с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной фазы 0,5 мкм; газ-носитель – гелий, со скоростью потока 1 мл/мин, инжектор – с делением потока/без деления потока (split/splitless) в режиме деления потока, температура инжектора - 280°С, температура переходной линии - 280°С, температуры термостата газового хроматографа: 5 минут изотерма при 50°С, нагрев со скоростью 10°С/мин до 280°С, 10 минут изотерма при 280°С.

Навеску образца 50 мг помещали в виалу, герметично закрывали обжимной металлической крышкой и нагревали при температуре 200°С в течение 30 минут с периодическим встряхиванием, пробу отбирали парофазным методом с помощью автоматической приставки для парофазного анализа TriPlusRSH Autosampler ф. Thermo Scientific.

Результаты исследований

Анализ летучих продуктов, выделяющихся из полимеров является необходимой процедурой, так как позволяет идентифицировать содержащиеся в полимере примеси, которые могут негативно влиять на термостабильность расплава и механические свойства получаемых изделий.

В результате 30 минутной выдержки при 200°С из исследуемых образцов были выделены и исследованы летучие продукты в количестве 0,21 и 0,30 мас.% из ПКИТ-1 и ПКИТ-2, соответственно. Хроматограммы летучих продуктов приведены на рис. 1, а их качественный и количественный состав - в табл. 1-2.

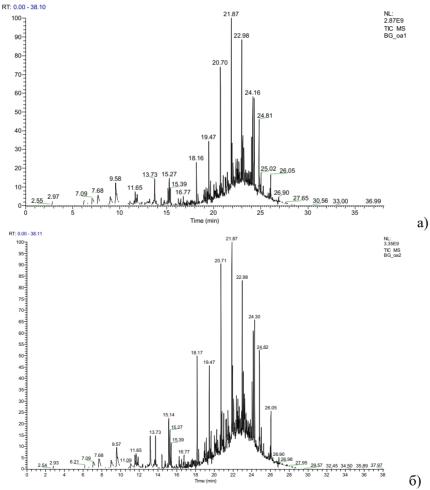


Рисунок 1 — Хроматограммы полиариленэфиркетонов ПКИТ-1 (а) и ПКИТ-2 (б)

Таблица 1 – Состав летучих продуктов, выделенных из полиариленэфиркетона ПКИТ-1 (в таблице не приведены летучие,

обнаруженные в следовых количествах)

Oona	оонаруженные в следовых количествах)					
№ п/п	Время, мин	Название вещества	Температура кипения, °С	Содержание в смеси, мас. %		
1	2.88	Трихлорэтан	104-120	3.29		
3	9	N,N- Диметилацетамид	166	3.46		
4	9.58	п-Ксилол+Гептаналь	130-153	7.98		
5	13.73	Нонаналь	188-194	4.30		
6	15.13	Этанол, 1-(2- бутоксиэтокси)-	172	2.90		
7	18.99	1,4-дииодобензол	285	3.53		
8	19.16	1,12-Дихлордодекан	296-316	2.75		
9	19.65	1,4- Бензендикарбоновая кислота, диметиловый эфир	277-293	3.24		
10	21.23	Бензол, (1- бутилгептил)-	307	5.18		
11	22.05	1,1'-бифенил, 4-бром-	310	4.42		
12	22.15	Метилтетрадеканоат	323	2.77		
13	22.36-23.38	Производные бензола с общей формулой $C_{18}H_{30}$	364-387	19.19		
14	24.16	Ксантон	338-368	12.71		
15	24.3	Гексадекановая кислота, метиловый эфир	332	12.21		
16	24.81	Дибутилфталат	327-347	12.07		

Таблица 2 - Состав летучих продуктов, выделенных из полиариленэфиркетона ПКИТ-2 (в таблице не приведены летучие,

обнаруженные в следовых количествах)

№ π/π	Время,	Название вещества	Температура кипения, °С	Содержание в смеси, мас. %
1	9.57	п-ксилол	130-150	4.94
2	13.16	Ацетофенон	202	5.10

3	13.73	Нонаналь	188-194	3.03
4	15.14	Этанол, 1-(2- бутоксиэтокси)-	172	5.10
5	18.99	1,4-дииодобензол	285	4.43
6	19.16	1,12-Дихлордодекан	296-316	3.25
7	19.66	1,4-Бензендикарбоновая кислота, диметиловый эфир	277-293	2.95
8	20.81	2,2,4-Триметил-1,3- пентандиолдиизобутират	280	5.15
9	21.01	Додекановая кислота, 1- метилэтиловый эфир	345	3.16
10	22.05	Бензол, (1-бутилгептил)-	307	4.84
11	22.15	Метилтетрадеканоат	323	3.02
12	22.37- 23.39	Производные бензола с общей формулой $C_{18}H_{30}$	364-387	16.66
13	24.16	Ксантон	338-368	10.15
14	24.3	Гексадекановая кислота, метиловый эфир	332	11.34
15	24.82	Дибутилфталат	327-347	10.29
16	26.05	Додекановая кислота, изооктиловый эфир	~330	6.58

Как видно из вышеприведенных данных, состав летучих продуктов, выделенных из исследованных образцов, практически идентичен и при этом основную массу летучих продуктов представляют не остатки растворителей, использованных для синтеза и отмывки полимеров, а разнообразные примеси, содержащиеся в указанных растворителях. Исходя из общего количественного содержания летучих продуктов (0,21 для ПКИТ-1 и 0,30 мас.% для ПКИТ-2) следует, что на долю каждого их выделенных летучих продуктов приходится не более сотой и тысячной доли процента, т.е. их содержание очень мало, но не исключает возможности их негативного влияния на свойства полимеров.

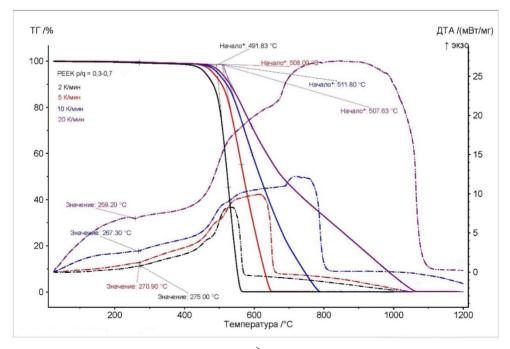
Примечательно, что в составе выделенных летучих веществ на продукты с температурой кипения до 200°С приходится порядка 20%, а остальное - на продукты с более высокой температурой кипения (таблица 3), что, вероятнее всего, обусловлено условиями предварительной сушки исследованных полимеров при температуре порядка 100-110°С (обычная процедура для удаления влаги).

Таблица 3 - Количественное содержание летучих продуктов (%), выделенных из исследованных ПАЭК (по фракциям с разной температурой кипения)

Шифр полимера	Температура кипения выделенных продуктов, °С			
	< 110 от 110 до 220		> 220	
ПКИТ-1	-	21,93	77,07	
ПКИТ-2	-	18,17	81,83	

Из вышеизложенного следует, что для исключения возможного негативного влияния содержащихся летучих веществ, предварительную сушку ПКИТ следует проводить при температуре не ниже 200°С в течение не менее 30 минут и желательно в вакууме.

Как видно из ТГА-данных, приведенных на рис. 2, исследованные полиариленэфиркетоны имеют очень высокую термостойкость: температура начала разложения на воздухе при скорости нагрева 2 К/мин (при оценке по пересечению касательных к термогравиметрической кривой в соответствии с ГОСТ 29127) превышает 490°С, а температура интенсивного разложения составляет более 530°С (по максимуму на кривой ДТА, приведенной на рис. 2). Полностью деструкция ПКИТ заканчивается при 560°С. С увеличением скорости нагрева кривые ТГА закономерно смещаются в более высокотемпературную область.



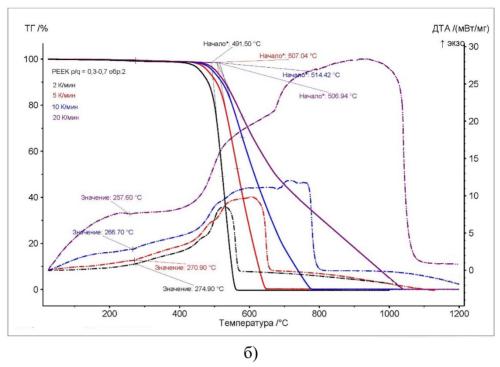


Рисунок 2 - Динамический ТГА и ДТА на воздухе полиариленэфиркетонов ПКИТ-1 (а) и ПКИТ-2 (б) при скорости нагрева 2 (черный цвет), 5 (красный цвет), 10 (синий цвет) и 20 К/мин (фиолетовый цвет)

В отличие от ранее исследованных ПАЭК, у которых процесс термического разложения имеет 2-х стадийный характер [8], деструкция ПКИТ на воздухе протекает в одну стадию, что вероятнее всего обусловлено однородным строением ароматической цепи данного полиариленэфиркетона (содержит только фениленовые звенья) и нивелирующим влиянием кислорода на гомолиз и гетеролиз простой эфирной и карбонильной групп этого полимера.

По параметрам термостойкости исследованные ПКИТ несколько уступают иностранному промышленному ПЭЭК марки Victrex, но более высокая теплостойкость в сочетании с доступнорстью исходного сырья позволяют полиариленэфиркетоны заключить, что основе дифенилоксида хлорангидридов изо-И терефталевых И кислот собой представляют перспективный полимер класса высокотермостойких термопластов.

Список использованных источников

- 1. Шапошникова В. В., Салазкин С.Н. Исследования синтеза и свойств полиариленэфиркетонов // Известия Академии наук. Сер. химич. 2014. № 10. С. 2213-2223.
- 2. Салазкин С.Н., Шапошникова В.В. Полиариленэфиркетоны термо-, тепло- и хемостойкие термопласты и перспективы создания различных материалов на их основе // Высокомолекулярные соединения. Сер. С. 2020. Т. 62. № 2. С. 111-123. DOI: 10.1134/S1811238220020125.
- 3. Мировое производство и рынок полиэфирэфиркетонов // Евразийский химический рынок. 2016. \mathbb{N}_{2} 5 (140). C. 4-27.
- 4. Золотухин М.Г., Гилева Н.Г., Салазкин С.Н., Сангалов Ю.А., Генин Я.В., Султанова В.С. Некоторые закономерности синтеза ароматических поликетонов осадительной поликонденсацией // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2507-2511.
- 5. Аскадский А.А., Салазкин С.Н., Бычко К.А., Гилева Н.Г., М.Г. Золотухин М.Г., Слонимский Г.Л., Рафиков С.Р. Химическое строение и механические свойства ряда ароматических поликетонов // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2667-2672.
- 6. Генин Я.В., Цванкин Д.Я., Салазкин С.Н., Сергеев В.А. Особенности кристаллической структуры поликетона // высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 1989. Т. 31. № 1. С. 74-76.
- 7. Шапошникова В.В., Аскадский А.А., Салазкин С.Н., Сергеев В.А., Саморядов А.В., Краснов А.П., Казанцева В.В., Лиознов Б.С. Влияние молекулярной массы на некоторые свойства полиариленэфиркетона, полученного реакцией нуклеофильного замещения // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 713-719.
- 8. Саморядов А.В., Лукашенко Е.Д., Калугина Е.В., Шапошникова В.В. Исследование термических характеристик полиариленкетонов // Российский химический журнал. -2021. Т. 65. № 3. С. 79-84. DOI: 10.6060/rcj.2021653.11.

ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ И СРЕДНИХ ТЕМПЕРАТУР

В.Б. Иванов¹, А.В. Куценова¹, Е.В. Калугина², А.В. Саморядов³

¹ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, д.4, 119991, Москва, Россия

²Общество с ограниченной ответственностью «Группа

²Общество с ограниченной ответственностью «Группа ПОЛИПЛАСТИК», ул. Генерала Дорохова, д.14, 119530, Москва, Россия ³ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия

Одной из важнейших характеристик, определяемых при изучении термодструкции и термоокисления полимеров, является энергия активации процесса (Ea), что обусловлено, прежде всего, возможностью оценки скорости процесса в реальных условиях эксплуатации с использованием уравнения Аррениуса или его обобщенных аналогов.

Для определения величины Ea полимерных и композиционных материалов применяют различные физико-химические методы, и в частности, метод термогравиметрического анализа (ТГА), особенно его динамический вариант [1]. Некоторым недостатком ТГА является использование высоких температур. Следствием этого является важная проблема, заключающаяся в возможности экстраполяции значений скорости процесса к более низким температурам, так как точность определения Ea может оказаться недостаточной для адекватной оценки стабильности материала.

Для повышения качества моделирования процесса потери массы, предложено использовать новый подход к анализу данных ТГА, основанный на обработке не отдельных кинетических кривых, а одновременно всей кинетической информации [2, 3].

Цель данной работы – изучить термодеструкцию композита ПФС методом динамического ТГА с использованием нового подхода [2, 3] и сравнить полученные данные с результатами анализа с применением традиционных методов обработки кинетических кривых, а также с использованием других методов исследования. Выбор в качестве объекта композита ПФС обусловлен его растущей значимостью в качестве термостойкого конструкционного материала, и наличием ряда работ,

анализирующих его деструкцию при относительно невысоких температурах, а также под действием других внешних факторов [4-8].

Материала и методы

В работе использован композит марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 (ТУ 20.16.59-001-01531596-2018).

Термогравиметрический анализ композита выполнен с использованием прибора METLER TGA|SDTA 851e (Metler Toledo, Zaventem, Belgium) в токе воздуха при следующих условиях: масса анализируемого образца 10-15 мг, температурный интервал исследования $30\text{-}800^{\circ}\text{C}$, скорость нагрева 2, 5 или 10 К/мин, скорость потока воздуха 80 мл/мин.

При моделировании кинетики потери массы и оценке неизвестных кинетических параметров процесса применяли программное обеспечение FITTER [2].

Результаты и их обсуждение

Кинетическая кривая уменьшения массы при нагревании образца композита на воздухе имеет сложный вид. Наблюдаются две четкие стадии в области температур (400-500)°С и (500-600)°С (рис. 1). Термически устойчивый остаток (40% от первоначальной массы) представляет собой стекловолокно, введенное в композит именно в таком количестве. Поэтому при представлении результатов на рис. 1 и при последующем анализе первоначальные данные были нормированы таким образом, чтобы и начальная масса, и ее изменения относились только к полимерной части композита. В этом случае степень конверсии а определяется выражением (1):

$$\alpha = (m_0 - m)/(m_0 - m_\infty), \tag{1}$$

где: mo, m, $m\infty$ — начальная, текущая и конечная масса образца.

Для определения энергии активации термодеструкции полимерных материалов по данным динамического ТГА часто используют метод Киссинджера [9], в соответствии с которым энергию активации определяют по зависимости температуры максимальной скорости деструкции от скорости нагрева по уравнению 2:

$$ln(\beta i/Ti, max2) = ln(AR/Ea) - Ea/(R Ti, max),$$
 (2)

где: Ea — энергия активации процесса, Ti,max — температура максимальной скорости потери массы, βi — скорость нагрева при i-той температурной программе; R — газовая постоянная, A = const.

Как видно на рис. 1, производная кинетической кривой потери массы (рис. 1, кривая 2) имеет два четких максимума, которые

соответствуют максимальным скоростям деструкции ПФС. Определяемая по их смещению при изменении скорости нагрева величина Ea для первой и второй стадии деструкции составляет 144 (R2 = 0.996) и 94 кДж/моль (R2 = 0.996), соответственно.

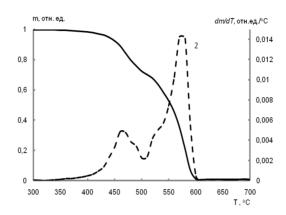


Рис. 1. Кинетическая кривая потери массы композита при скорости нагрева 2 К/мин (1) и ее первая производная (2)

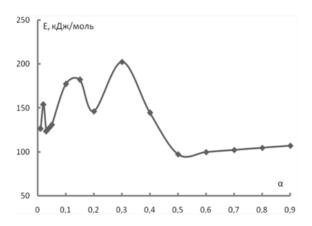


Рис. 2. Зависимость энергии активации, рассчитанной по методу KAS, от степени конверсии

Необходимо, однако, отметить важные обстоятельства, не позволяющие ограничиться в данном случае анализом данных ТГА методом Киссинджера.

(1) Выпуклости на дифференциальной кривой (рис. 1, линия 2) имеют явно выраженные плечи в области более высоких температур (для низкотемпературного пика) и более низких температур (для высокотемпературного пика). Эти особенности могут быть связаны с частичным взаимное наложением двух стадий.

(2) Энергия активации определяется только при очень больших степенях конверсии, когда материал уже фактически перестает существовать.

В настоящее время одним из основных рекомендуемых способов обработки экспериментальных данных динамического ТГА является модифицированный метод Киссинджера, сокращенно обозначаемой аббревиатурой KAS (Kissinger-Akahira-Sunose) [9]. В основе этого интегрального изоконверсионного метода положение о связи между температурой, при которой достигается заданная степень конверсии, и скоростью нагрева, количественно характеризующейся уравнением (3)

$$ln(\beta i/T2a,i) = const - Ea/(RTa,i), \tag{3}$$

где: βi — скорость нагрева при i-той температурной программе, Ta,i — температура, при которой достигается степень конверсии a при заданном значении βi , Ea — энергия активации процесса при степени конверсии a, R — универсальная газовая постоянная.

На рис. 2 приведена зависимость определяемой с использованием уравнения (3) величины Ea от степени конверсии а. Сложный характер зависимости, очевидно, отражает неоднозначность процессов, протекающих при нагревании образцов. Резкое изменение Ea (от 126 до 177 кДж/моль) при относительно небольших степенях конверсии (0.01 \leq a \leq 0.1) свидетельствует о принципиальных ограничениях использования метода KAS при анализе данного композита.

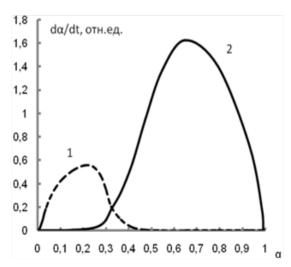


Рис. 3. Результаты моделирования дифференциальной кривой потери массы при скорости нагрева 2 К/мин (рис. 1, кривая 2)

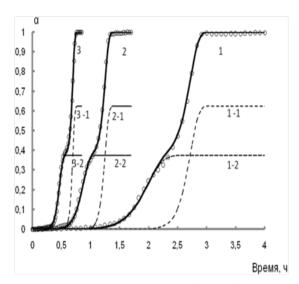


Рис. 4. Соответствие результатов расчета (точки) экспериментальным данным (линии 1-3) при скоростях нагрева 2 (1), 5 (2) и 10 К/мин (3). Пунктирные линии - расчет изменения степени конверсии для каждой стадии

Моделирование кинетики термодеструкции свидетельствует о том, что процесс протекает только в две стадии, а наличие плеча на каждом из пиков дифференциальной кривой на рис. 1 (линия 2) обусловлено взаимным наложением стадий. Это явление особенно четко наблюдается при малых скоростях нагрева и заключается в том, что вторая стадия, которая протекает в основном в области более высоких температур, начинается в области более низких температур, когда еще не успела завершиться первая стадия. И наоборот, первая стадия не успевает закончиться к моменту начала второй стадии.

Взаимное перекрывание стадий хорошо видно на рис. 3, где результаты анализа представлены в виде зависимости относительной скорости, определяющейся в общем случае для одной стадии процесса уравнением (4), от степени конверсии.

$$d\alpha/dt = k(T).f(\alpha), \tag{4}$$

где: k(T) - константа скорости процесса, $f(\alpha)$ - кинетическая функция, зависящая от конкретного механизма деградации.

Учитывая взаимное наложение стадий деструкции ПФС, можно полагать, что именно с этим явлением связано резкое возрастание формально определяемого методом KAS значения Ea при увеличении а от 0.05 до 0.1.

Более плодотворным оказался подход, предложенный в работах [2, 3], и в которых достаточно подробно изложены его основные положения. Отметим здесь только, что в отличие от метода KAS, он предполагает использование аналитических функций, моделирующих кинетические кривые потери массы или их части последовательно применяя функции Авраами-Ерофеева (5):

$$f(a) = q(1-a)[-ln(1-a)]1 - 1/q$$
(5)

и Сестака-Берггрена (6).

$$f(a) = a^p (1 - a)^n, (6)$$

где: q, p и n — параметры, оцениваемые при компьютерном моделировании.

Важной особенностью используемой в данной работе кинетической модели, по сравнению с работой [3], является отсутствие взаимного влияния стадий, и стадий, кроме того, существенно меньше – две, причем они не взаимосвязаны и не взаимодействуют друг с другом. Это дает возможность ограничиться анализом с использованием только функции Авраами-Ерофеева (5) и уменьшить количество итераций.

Результаты моделирования кинетики термодеструкции композита представлены на рис. 4. Видно, что рассчитанные величины (точки) хорошо согласуются с экспериментальными данными при всех трех скоростях нагрева. Определяемые в рамках данного подхода значения Ea характеризуются высокой точностью и составляют для первой стадии 185.4 ± 7.4 , а для второй -102.8 ± 0.9 кДж/моль.

На рис. 4 приведены также результаты расчета в виде кинетических кривых потери массы для каждой стадии при всех трех скоростях нагрева. Эти данные позволяют оценить вклад каждой стадии в конкретных условиях проведения процесса, при заданной скорости нагрева.

Необходимо отметить, что оценки энергии активации, полученные с использованием метода Киссинджера, весьма близки к более точным значениям, определяемым при моделировании. Обусловлено это тем, что в методе Киссинджера оценка проводится по максимальным скоростям деструкции, каждая из которых соответствует доминированию одной из стадий процесса. Метод KAS дает набор величин *Ea* и не предусматривает выделение отдельных стадий. Для анализируемого нами композита наблюдается взаимное, и зависящее от скорости нагрева, перекрывание отдельных стадий, и многие из значений энергии активации теряют физический смысл. Однако это не относится, по-

видимому, к энергии активации, определяемой при больших степенях конверсии, (0.5-0.9), когда доминирует вторая стадия.

В работе [5] энергия активации композита была определена при его термическом старении на воздухе в изотермическом режиме в интервале температур (90-120)°С методом количественной цветометрии. Полученное таким образом значение 119 ± 17 кДж/моль в пределах погрешности эксперимента соответствует величине Ea второй стадии, рассчитанной в настоящей работе при моделировании данных ТГА. Отметим также, что близкое значение величины Ea получено в работе [5] при анализе данных ТГА методом KAS при небольших (0.01-0.02) степенях конверсии.

Заключение

Термодеструкция стеклонаполненного композита на основе ПФС при проведении процесса в неизотермическом режиме соответствует кинетической модели, включающей две последовательные стадии, которые, однако, даже при небольших скоростях нагрева могут в заметной степени накладываться одна на другую.

Преимущества применяемого метода нелинейного регрессионного анализа с совместной оценкой параметров для каждой стадии при всех температурных программах, по сравнению с традиционными методами (Киссинджера и KAS), заключаются в возможности с более высокой точностью определить кинетические параметры процесса во всем температурном интервале.

Рассчитанные при моделировании результатов ТГА значение энергии активации для низкоэнергетической стадии деструкции ($107.2\pm1.4~$ кДж/моль) соответствует энергии активации в изотермическом режиме при существенно более низких температурах ($119\pm17~$ кДж/моль).

Это позволяет рекомендовать метод ТГА для предварительной быстрой оценки также и других композитов на основе ПФС. Получаемые методом ТГА результаты помогут оптимизировать условия испытаний при средних температурах (90-150)°С, и повысить точность прогнозирования термической устойчивости изделий из этих материалов.

Работа выполнена в соответствии с Госзаданием №122040500069-7.

Список использованных источников

- 1. Saadatkhan N., Garcia A.C., Ackermann S. et al. Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis TGA // Can. J. Chem. Eng. -2020. -V. 98. -No 1. -P. 34-43.
- 2. Pomerantsev A.L., Kutsenova A.V., Rodionova O.Y. Kinetic analysis of non-isothermal solid-state reaction: multi-stage modeling without assumption in reaction mechanism. // Phys. Chem. Chem. Phys. -2017. -V. 19. -No 5. -P. 3606-3615.
- 3. Kutsenova A.V., Ivanov V.B., Rodionova O.Y. et al. A new approach to analyze the thermal degradation of polycarbonate. // Russ. J. Phys. Chem. B. -2020. -V. 14. -No 6. -P. 1042-1048/.
- 4. Mahat K.B., Alarifi I., Alharbi A. et al. Effects of UV light on the mechanical properties of carbon fiber reinforced PPS thermoplastic composites. // Macromol. Symp. -2016. -V. 365. -P. 157-168.
- 5. Ivanov V.B., Bitt V.V., Solina E.V. et al. Reversible and irreversible color change during photo and thermal degradation of polyphenylene sulfide composite // Polymers. -2019. -No 1579.
- 6. Ivanov V.B., Solina E.V., Samoryadov A.V. The effect of irradiation conditions on photodegradation of impact resistant polyphenylene sulfide-based composite. // Polym. Sci. D.-2020. -V. 13. -No 3. -P. 353-357.
- 7. Yang X., Duan L., Ran X. Preparation of radiation-resistant high performance polyphenylene sulfide fiber with improved processing // Polym. Bull. -2017. -V. 74. -No 3. -P. 641-656.
- 8. Steffen R., Meir M., Rekstad J. et al. Kinetic of degradation induced polymer luminescence: A polyphenylene sulfide/elastomer blend under dry heat exposure.// Polymer. -2018. -V. 136. -P. 71-83.
- 9. Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M. et al. Kinetics recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // Thermochimica Acta. -2011. -V. 520. -P. 1-19.

ТЕЛОМЕРЫ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ПЕРФТОРИРОВАННЫМИ КОНЦЕВЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ЗВЕНЬЯМИ

Д.П. Кирюхин 1 , Г.А. Кичигина 1 , П.П. Кущ 1 , В.Н. Василец 2 , Е.Н. Кабачков 1 , Ю.М. Шульга 1

¹ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, проспект акад. Семенова, д.1, 142432, Черноголовка, Московская обл., Россия ²ФГБУН Филиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, просп. Академика Семенова, 1/10, 142432, Черноголовка, Россия

Введение

радиационно-инициированной результате теломеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) в ряде растворителей получены растворы теломеров $R_1(C_2F_4)nR_2$ с различными концевыми функциональными группами R₁ и R₂ [1,2]. Значение п зависит от исходной концентрации ТФЭ в растворе, типа растворителя и условий проведения реакции. Различные концевые группы R₁, R₂ определяют свойства полученных теломеров (растворимость, адгезию, антифрикционные, гидрофобные и др. свойства). Синтезированные теломеры находят применение для создания гидрофобных покрытий различных материалов древесина, стеклоткань, высокопористые керамические материалы, энергетические композиты и др.) [1-10]. Проведенные исследования показали, что концевые группы теломеров ТФЭ, содержащие такие элементы как кислород и водород, снижают гидрофобность покрытий, особенно при использовании короткоцепочечных теломеров. Так, при получении гидрофобных покрытий на алюмоборосиликатной стеклоткани показано, что значение краевого угла смачивания зависит от состава концевых групп теломера и минимальные краевые углы наблюдаются при использовании теломеров ТФЭ с гидроксильными концевыми группами [8, 10]. В связи с этим особый интерес вызывает синтез теломеров с перфторированными концевыми функциональными Для синтеза таких теломеров использованы звеньями. перфторированные растворители - карбогал (C_8F_{16}) и хладон 350 (C_7F_{14}). Перфторорганические жидкости некоррозионноактивны и совместимы с большинством конструкционных И уплотнительных Карбогал предназначен для использования в качестве теплоносителя в высоковольтной радио- и электроаппаратуре, низкотемпературного

диэлектрика, инертного растворителя. Рассмотрены свойства смесевых двухфазных теплоносителей с температурой замерзания не выше -100° С, способных с высокой эффективностью обеспечивать работоспособность систем терморегулирования космических аппаратов [11]. Известно, что данный препарат относится к нетоксичным для организма [12] и лекарственные смеси на основе карбогала являются эффективным средством при лечении различных ожогов.

Экспериментальная часть

Для синтеза теломеров были использованы тетрафторэтилен (C₂F₄, $T\Phi$ Э), карбогал (перфтор-1,3-диметилциклогексан, C_8F_{16}) и хладон 350 (перфторметилциклогексан, C₇F₁₄) производства ООО «Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината». Газообразный ТФЭ. содержащий 0.02 % примесей, карбогал и хладон 350 специальной очистке не подвергались. Радиационная теломеризация проводилась в запаянных стеклянных ампулах. Образцы готовились следующим образом: в стеклянную ампулу (объем ~ 20 мл) помещали определенное количество растворителя, освобождали от растворенного воздуха и при 77К намораживали необходимое количество ТФЭ, ампулу запаивали. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре и подвергали облучению у-лучами 60Co на УНУ «Гамматок-100» [4], мощность дозы облучения 3.2 Гр/с. Исходная концентрация ТФЭ в карбогале (СТФЭ) менялась в пределах от 0.06 до 0.46 моль/л. Концентрацию полученных растворов теломеров определяли гравиметрически после удаления растворителя из реакционной смеси. Ошибка измерений не превышала $\pm 0.5\%$.

Полученные теломеры представляют собой коллоидные растворы. Удаление растворителя из раствора приводит к получению белого порошка, который и был использован в настоящей работе в качестве образцов для регистрации ИК-спектров поглощения и кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

ИК спектры нарушенного полного внутреннего отражения (ИК НПВО) образцов сухих теломеров регистрировали при комнатной температуре в диапазоне $400-4000~{\rm cm}^{-1}$ на ИК — Фурье-спектрометре "Perkin Elmer Spectrum Two" с приставкой НПВО.

Кривые ДСК регистрировали с использованием прибора "DSC 822" ("Mettler-Toledo", Испания). Образцы весом 7-10 мг помещали в алюминиевую ампулу, находящуюся в процессе измерения в атмосфере аргона при потоке 50 мл/мин. Тепловыделение измеряли в диапазоне температур от -20 °C до +400 °C при минимальной скорости нагрева 5 °C в мин.

Краевые углы смачивания дистиллированной водой измерялись на приборе OCA 20 (Data Physics Instruments GmbH, Германия) при комнатной температуре по методу Юнга-Лапласа.

На рис. 1 приведена зависимость выхода теломеров ТФЭ в хладоне 350, карбогале и, для сравнения, во фреоне 114B2 (C₂Br₂F₄). Процесс теломеризации в карбогале и хладоне 350 протекает очень эффективно, так для полной конверсии мономера в растворе карбогала требуется доза облучения всего 2кГр. Одной из возможных причин более эффективного теломеризации процесса ΤФЭ во фторированных растворителях является высокая растворимость мономера в телогене. Молярная растворимость ТФЭ в ацетоне составляет 0.35%, четыреххлористом углероде – 1.26%, а во фреоне-114В2 – 2.7%. В хладоне 350 скорости реакции несколько ниже, но различие в скоростях незначительно. Выход теломера в карбогале при дозе 2.5 кГр составляет 100%, а в хладоне 350 - 90%. Так эффективно процесс теломеризации протекает только во фторсодержащих растворителях, в частности, во фреоне 113 ($C_2F_3Cl_3$) и фреоне 114B2 ($C_2Br_2F_4$) (см. рис. 1), где скорость проведении процесса процесса еще выше. При хлорсодержащих растворителях требуемая доза облучения выше на порядок [1,2].

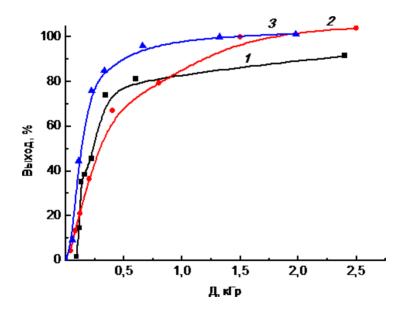


Рис.1. Зависимость выхода теломеров ТФЭ в хладоне 350 (1), карбогале (2) и фреоне 114B2 (3) при концентрации ТФЭ \sim 0.8 моль/л

Общий механизм процесса теломеризации ТФЭ в растворе карбогала можно представить следующим образом. Инициирование цепного процесса происходит радикалами, образующимися при радиолизе растворителя, поскольку при малой концентрации ТФЭ в растворе вклад радикалов ТФЭ на стадии инициирования реакции незначителен. При радиолизе карбогала, исходя из энергии разрыва связей в этой молекуле, наиболее вероятным процессом является образование радикалов F_3C^* и $F_{13}C_7^*$ в результате отрыва группы CF_3 от шестичленного кольца. Радикал F_3C^* инициирует рост цепи теломера: $F_3C^* + nC_2F_4 \rightarrow F_3C(C_2F_4)n-1CF_2-C^*F_2$ (R^*p). В дальнейшем взаимодействие растущего радикала цепи (R^*p) с растворителем происходит передача цепи и образование конечного продукта теломера $T\Phi$ Э и радикала F_3C^* : $R^*p + C_8F_{14} \rightarrow RpC_7F_{13} + F_3C^*$. Обрыв цепи происходит при рекомбинации образующихся радикалов.

Из приведенной схемы следует, что инициирование роста цепи осуществляется в основном радикалом F₃C*, который эффективно образуется при передаче цепи через растворитель. Основным продуктом реакции является $F_3C(C_2F_4)nC_7F_{13}$, концевыми звеньями которого фторсодержащие карбогала. звенья тетрафторэтиленового блока теломеров (п) определяется исходной концентрацией ТФЭ в растворе и возрастает с ее увеличением. Принципиальной особенностью механизма реакции радиационноинициированной теломеризации является эффективная передача цепи: экспериментально показано, что на один образовавшийся под действием радиации радикал происходит более 100 актов передачи цепи [1,2]. В результате этого основным продуктом реакции являются теломеры с концевыми звеньями используемого растворителя, выступающего в роли телогена.

Полученные теломеры представляют собой коллоидные растворы, которые разбавляются растворителем до необходимой концентрации, что важно при их практическом применении. Вязкость растворов и длина цепи теломеров определяются исходной концентрацией ТФЭ в растворителе. Удаление растворителя из раствора приводит к получению белого порошка, который и был использован для дальнейших исследований.

Для изучения молекулярной структуры теломеров были подробно изучены ИК-спектры поглощения и проведен их сравнительный анализ со спектрами ПТФЭ (рис.2).

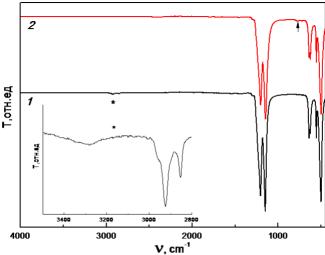


Рис.2. ИКспектры ПТФЭ (1) и теломера ТФЭ в карбогале (2). На вставке область спектра (1), отмеченная звездочкой, в увеличенном масштабе

ИК-спектры ПТФЭ хорошо известны [13]. Самые интенсивные полосы обусловлены симметричным (1206 см $^{-1}$) и антисимметричным (1151 см $^{-1}$) валентными колебаниями связей С–F (рис.2, кривая 1). В низкочастотной области спектра располагаются полосы поглощения деформационных, веерных и маятниковых колебаний СF $_2$ - групп. ИК спектр теломера (кривая 2) в целом очень похож на ИК спектр ПТФЭ.

Однако даже на обзорном спектре можно заметить некоторые отличия в деталях (отмечены стрелочкой и звездочкой на рисунке). В высокочастотной области спектра, где регистрируются валентные колебания связей О-Н (3283 см⁻¹) и С-Н (2924 и 2854 см⁻¹), в спектре ПТФЭ наблюдаются более интенсивные пики по сравнению с таковыми в спектре теломера. В качестве образца сравнения (ПТФЭ) использована лента РТFE (НМН, Германия), которая, вероятно, содержала примесь углеводородов на поверхности. В спектре теломера отсутствуют двойные связи С=С, которые в исследуемом ПТФЭ проявляются в виде пиков при 1650, 1712 и 1741 см⁻¹.

Кроме того, в случае дублета 638-626 см⁻¹ наблюдается перераспределение интенсивностей. Было замечено, что интенсивности пиков в этом дублете меняются в соответствии с кристаллическими переходами от 19 к 30 °C, а именно интенсивность компоненты при 638 см⁻¹ уменьшается, а интенсивность компоненты при 626 см⁻¹ увеличивается с ростом температуры. На основании этих наблюдений пики при 638 и 626 см⁻¹ связывают со спиралями в кристаллической структуре ПТФЭ 136 и 157, соответственно [14].

теплофизических Были проведены исследования полученных теломеров. На рис. 3 представлены кривые ДСК ПТФЭ и теломеров ТФЭ в карбогале в диапазоне температур от -20 до +400 °C при скорости нагрева 50 °C в мин. По своей форме эти кривые кривой наблюдаются Ha начальном участке низкотемпературных эндотермических пика при температуре около 19 и 30 °C, обозначенные Тмкр.1 и Тмкр.2, соответственно. Оба эти пика обусловлены переходом из более совершенной в менее совершенную кристаллическую структуру. Ниже 19 °C повторяющееся звено состоит из 6 витков и 13 групп СГ₂, спираль укладывается в триклинную решетку. В диапазоне 19-30 °C спираль раскручивается и состоит из 7 витков и 15 групп CF₂, образуя гексагональную упаковку. Выше 30°C спираль становится нерегулярно закрученной, но вплоть до температуры плавления в кристаллической области сохраняется гексагональная упаковка цепи [15].

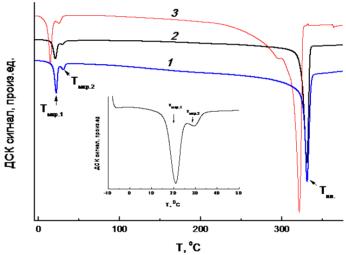


Рис. 3. ДСК кривые ПТФЭ (1), теломера в карбогале при концентрации ТФЭ 0.46 (2) и 0.078 (3) моль/л

Эти фазовые переходы, как отмечалось ранее, находят отражение и в ИК-спектрах. На рис. 4а приведена зависимость отношения интенсивностей пиков при 626 и 638 см $^{-1}$ (I626/I638) от исходной концентрации ТФЭ в карбогале. Видно, что какая-то разумная корреляция между сравниваемыми параметрами отсутствует. Видимо, соотношение концентраций спиралей C(136)/C(157) в теломере зависит от многих параметров, а не только от концентрации ТФЭ в исходном растворе.

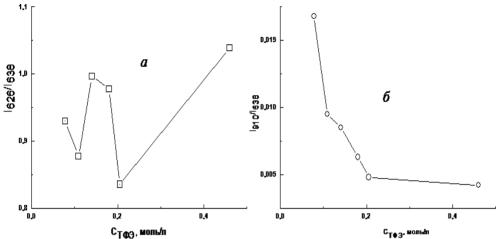


Рис. 4. Зависимости отношения интенсивностей пиков (I626/I638) (a) и отношения пиков (I910/I638) (б) от исходной концентрации ТФЭ в карбогале

Возможно, это может быть связано с близостью температуры переходов (19–30 $^{\circ}$ C) к комнатной температуре, при которой обычно находятся образцы, и возможности их релаксации при длительном хранении.

Однако есть спектральные особенности в ИК спектрах теломеров, которые можно однозначно связать с СТФЭ. Это интенсивность пика 910 см⁻¹, который, как было указано в [16], обусловлен концевыми группами теломера, состоящими из фрагментов молекулы карбогала. На рис. 46 приведена зависимость отношения (I910/I638) от СТФЭ. Наблюдается уменьшение отношения с увеличением концентрации ТФЭ в растворе. С увеличением концентрации ТФЭ в исходном растворе образуются теломеры с большей длиной цепи, соответственно уменьшается количество концевых групп теломеров (фрагментов молекул карбогала) и интенсивность полосы 910 см⁻¹ (рис. 4б), которая связана с колебаниями этих групп. Этот факт является дополнительным подтверждением вхождения фрагментов молекулы карбогала в состав теломера.

В Таблице 1 приведены значения Тмкр.1, Тмкр.2 и Тпл. для теломеров, полученных при разных концентрациях ТФЭ. Видно, что с увеличением СТФЭ все указанные параметры растут, однако особенности этого роста несколько отличаются. С ростом концентрации ТФЭ растет температура плавления в интервале 321-331°С, что свидетельствует о том, что образующиеся теломеры имеют различную длину цепи, которая увеличивается с увеличением исходной концентрации ТФЭ.

Таблица 1 Теплофизические свойства теломеров ТФЭ в карбогале

No	$C_{T\Phi \Theta}$,	$T_{MKp.1}$,	T_{MKp2} ,	$\Delta H_{\text{MKp.}}$,	Тпл., оС	$\Delta H_{\text{пл.}}$	Тпл.1,
образца	моль/л	°C	$^{\mathrm{o}}\mathrm{C}$	Дж/г		Дж/г	°C
1	0,46	21,2	29,6	9,4	331	68,2	
2	0,205	19,4	28,5	9,3	328	72,2	
3	0,18	17,2	27,0	8,4	325	67,0	
4	0,14	15,2	25,3	7,0	323	61,0	
5	0,109	15,1	25,6	7.0	322	71,9	296
6	0,078	14,5	25,4	6,6	321	67,8	296
7*	ЕФТП	23,3	30,6	5,0	329	36,2	

*ПТФЭ - лента РТГЕ (НМН, Германия)

Для образцов (№5, №6), полученных при малых концентрациях ТФЭ наблюдается второй пик плавления при 296 °С (кривая 3, рис.3), который связан, по-видимому, с тем, что образуются теломеры с достаточно широким молекулярно-массовым распределением, содержащие значительное количество молекул с малой длиной цепи. Напротив, для теломеров, полученных при больших значениях исходных концентраций ТФЭ (образцы №№ 1-3), наблюдаются более узкие пики плавления, что свидетельствует о более узком распределении по молекулярным массам, чем у ПТФЭ (образец №7), использованного в данной работе.

Из Таблицы 1 также следует, что суммарная энтальпия (Δ Нмкр.) низкотемпературных фазовых переходов также монотонно растет с ростом СТФЭ, тогда как энтальпия плавления (Δ Нпл.) не имеет такой ярко выраженной зависимости и составляет 61-72 Дж/г для всех изученных образцов. Известно, что степень кристалличности ПТФЭ ($X_{\mathfrak{C}}$) можно оценить по формуле:

где Δ Нпл.равн. — равновесная теплота плавления ПТФЭ со 100% кристалличностью, которая составляет 82 Дж/г [16,17]. Тогда, если полагать, что для изучаемых теломеров также можно использовать эту формулу, степень кристалличности наших образцов довольно высокая - x_c =74-88 %. Отметим, степень кристалличности теломеров явно выше, чем у образца ПТФЭ, использованного в данной работе.

Для исследования гидрофобных свойств покрытий на основе перфторированных теломеров $T\Phi \Theta$ были измерены краевые углы смачивания на обработанной теломерами стандартной алюмоборосиликатной стеклоткани. Краевые углы смачивания стеклоткани, полученные для растворов теломеров с концентрацией $T\Phi \Theta$

0.06 и 0.2моль/л не превышают 125.5-128.7 град. Вполне вероятно, что при малой концентрации пропиточного раствора (0.35 мас.%) наносится недостаточное количество теломера, привес образцов не превышает 1.8% и необходимо увеличить количество пропиток. Для раствора (1.8 мас.%), полученного при концентрации ТФЭ 0.33 моль/л, краевой угол смачивания достигает 147.4 град. Ранее [3] максимальные краевые углы (143 град.) были получены для гидрофобных покрытий стеклоткани при применении теломеров ТФЭ с концевыми аминогруппами, минимальные (114 град.) для теломеров с ОН-группами. Это подтверждает целесообразность применения перфторированных теломеров для создания высокогидрофобных покрытий.

Заключение

Радиационно-химическим способом синтезированы теломеры ТФЭ с использованием перфторированных растворителей (карбогал С₈F₁₆ и хладон 350 С₇F₁₄). Исследованы кинетические особенности и механизм процесса, молекулярное строение, теплофизические характеристики и структура олигомеров. Исходная концентрация ТФЭ, при которой проводился оказывает существенное влияние синтез, теплофизические и структурные характеристики получаемых теломеров. Изучение спектров подтверждает, образуются ИК что перфторированные теломеры, концевыми группами в которых являются фрагменты молекул карбогала. С увеличением СТФЭ растет длина цепи (молекулярная масса) теломеров и повышаются температуры фазовых переходов Тмкр.1, Тмкр.2 и Тпл.. Растворы теломеров ТФЭ, полученные при СТФЭ=0.46 моль/л, по своим характеристикам близки к ПТФЭ, имеют большую кристалличность и узкое молекулярно-массовое распределение. Использование полученных теломеров ТФЭ показало, что они являются эффективными гидрофобизаторами и позволяют получить гидрофобное покрытие стеклоткани с краевым углом смачивания выше 140 град.

Полученные материалы, обладая высокой гидрофобностью, низкой токсичностью, устойчивостью к агрессивным средам, термостабильностью могут найти применение в экстремальных условиях эксплуатации.

Работа выполнена по Государственному заданию Российской Федерации (номера гос. Регистрации АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119032690060-9) с использованием УНУ «Гамматок-100» и оборудования АЦКП ИПХФ РАН. ДПК выражает благодарность Покидовой Т.С. за полезное обсуждение результатов работы.

Список использованных источников

- 1. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Кущ П.П., Бузник В.М. Низкомолекулярные фторполимерные материалы. Монография "Фторполимерные материалы" (глава 4). Томск: Изд-во НТЛ, 2017. 600 с.
- 2. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Бузник В.М. Радиационно-химический синтез, свойства и перспективы использования теломеров тетрафторэтилена // Высокомолек. соед. 2013. т.55.- №11.- С. 1321-1332.
- 3. Кирюхин Д.П., Кичигина Г. А., Кущ П. П., Курявый В.Г., Бузник В.М. Радиационно-химический синтез и свойства теломеров тетрафторэтилена во фторсодержащих растворителях // Известия АН. Серия химическая. -2013.- № 7.- С. 1659-1665.
- 4. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Аллаяров С.Р., Бадамшина Э.Р. Уникальная научная установка «гамматок-100» // Химия высоких энергий. 2019. т.53. №3. С.224-234. 5. Кущ П.П., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П. Радиационный синтез теломеров тетрафторэтилена во фреоне113 с функциональными концевыми гидроксильными и аминогуппами // Химия высоких энергий. 2018. т. 52. №1. С. 38-43.
- 6. Кичигина Г.А., Кущ П.П., Кривоногова Е.А., Кирюхин Д.П., Дорохов В.Г., Барелко В.В. Использование теломеров тетрафторэтилена для получения фторсодержащей гидрофобной кремнеземной ткани // Перспективные материалы. 2018.- №2.- С.36-45.
- 7. Кирюхин Д.П., Кривоногова Е.А., Кичигина Г.А., Кущ П.П., Дорохов В.Г., Барелко В.В. Получение и исследование свойств композитов на основе карамелизованной алюмоборосиликатной ткани и теломеров тетрафторэтилена // Журнал прикладной химии. 2016. т. 89. №5. С. 624-632.
- 8. Алдошин С.М., Барелко В.В., Кирюхин Д.П., и др. Разработка технологических основ изготовления стеклополимерных композиционных материалов с применением в качестве связующего олигомеров (теломеров) тетрафторэтилена //Доклады Академии наук. 2013. -т. 449. № 1. С. 55.
- 9. Ignatieva L.N., Mashchenko V.A., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P., Bouznik V. M. Tetrafluoroethylene telomers obtained by radiation-chemical synthesis with various telogens // Journal of Fluorine Chemistry. 2021.- v. 242 109699.
- 10. Кичигина Г.А., Кущ П.П., Кирюхин Д.П., Дорохов В.Г., Барелко В.В. Влияние химической активации алюмоборосиликатной стеклоткани на процесс ее гидрофобизации радиационно-синтезированными

- теломерами тетрафторэтилена // Химия высоких энергий. 2020. т. 54. № 5. С. 387.
- 11. Морковин А.В., Плотников А.Д., Борисенко Т.Б. Теплоносители для тепловых труб и наружных гидравлических контуров автоматических и пилотируемых космических аппаратов // Космическая техника и технологии. -2015. Nototion 2015. No
- 12. А.П. Осипов, Ю.В. Горшков, А.Н. Любимов. Особенности совместного применения карбогала и перфтордекалина при лечении ожогов // Биомедицинский журнал. 2004. том 5. С.200-201.
- 13. Krimm S. Infrared spectra of high polymers in Polytetrafluoroethylene //Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung, Springer. 1960. 303 c.
- 14. Moynihan R. E. The Molecular Structure of Perfluorocarbon Polymers //J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. P.1045-1049.
- 15. Пашнин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С.//Фторопласты Л., "Химия", 1978. 232с.
- 16. Кичигина Г.А., Кущ П.П., Кирюхин Д.П., Шульга Ю.М. Радиационно-химический синтез перфторированных теломеров тетрафторэтилена //Химия высоких энергий. 2021. т.55. № 5. С. 388-392.
- 17. Androsch R., Wunderlich B., Radusch H.J. Analysis of reversible melting in polytetrafluoroethylene // J. Therm. Anal. Calorimetry. 2005. V. 79. P. 615-621.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЧНОСТИ МАТРИЦЫ ПРИ СДВИГЕ НА ГРАНИЦЕ С ВОЛОКНОМ В КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ ПО СОВОКУПНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ПРОЧНОСТИ ЕДИНИЧНЫХ ФИЛАМЕНТОВ, НИТИ И МИКРОПЛАСТИКА

М.С. Шебанов 1 , В.Г. Бова 2 , Л.Б. Шиянова 2 , В.Б. Иванов 1 , И.Г. Калинина 1 , С.М. Шебанов 1

¹ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, д.4, 119991, Москва, Россия

²АО НПП «Термотекс», ул. Заводская, д. 1, 141371, Хотьково, Московская обл.. Россия

Предел прочности при сдвиге матрицы композиционного материала является одной из важнейших характеристик, от которой степень реализации прочностных свойств материале. Непосредственное композиционном измерение характеристики производится с использованием экспериментальных методов микромеханики композиционных материалов и до сих пор представляет собой сложную, до конца не решённую проблему. В сообщении представлена методика определения предела прочности при сдвиге матрицы на границе с волоком, которая использует экспериментальные данные no прочности комплексной нити. единичного филамента и микропластика. Объектом исследования являлось сополимерное арамидной волокно Русар С производства АО "НПП "Термотекс" и композиция на основе эпоксидной смолы КДА. Полученное значение предела прочности при сдвиге матрицы на границе волокна составило 105.2 МПа.

Прочностные свойства материала матрицы В слоях, непосредственно примыкающих к поверхности наполнителя, имеют значение ДЛЯ реализации свойств наполнителя композиционном материале (КМ). В работе [1] отмечается, что существует несколько механизмов разрушения, один из которых обусловлен расслоением вдоль волокна по матрице или по границе матрица-волокно. В этом случае для прогноза свойств КМ должен быть известен как минимум предел прочности при сдвиге матрицы (τ) именно на границе с волокном. В настоящее время эта характеристика определяется с использованием уникальных методик, использующих

дорогостоящее оборудование. В работе [2] приводятся многочисленные экспериментальные данные, полученные в различных лабораториях по 4-м различным методам для единичных филаментов углеродного волокна courtaulds XA (Courtaulds, UK) и эпоксидной смолы MY750 (Ciba-Geigy). Во всех случаях отверждение смолы проводилось по одной методике. Предел прочности при сдвиге находился в интервале от 34 МПа до 103 МПа. Для арамидных волокон такие масштабные работы не обнаружены. Для арамидного волокна свм в работе [1] для различных эпоксидных смол (ЭД 10, УП-2218, ЭХД-МК, ЭДФ, 5-211 Б) приводятся значения τ в интервале 40-57 МПа. Для смолы ЭД 10 и волокна кевлар τ составляет 44 МПа. При исследованиях растяжения композиционного обнаружено, что [3] было дробление волокнистого наполнителя происходит до определённого размера, меньше которого в образцах не встречается. Этот размер было предложено называть критической длиной. Критическая длина δ_0 , прочность филамента σ , предел прочности при сдвиге матрицы на границе с волокном τ и диаметр филамента d_f связаны между собой соотношением:

$$\tau = \frac{\sigma * d_f}{2\delta_0} \tag{1}$$

Переменные должны быть определены экспериментально. Прочность органических волокон зависит от зажимной длины, следовательно, значение прочности σ в уравнении (1) должно быть определено при зажимной длине, равной δ_{θ} . Типичное значение этого параметра менее 1 мм и определение прочности на такой зажимной длине проблематично. В настоящей работе использовали экстраполяцию экспериментальных данных, полученных при значениях зажимной длины в интервале 10-50 мм. Численное значение критической длины определялось по уравнению (2), рекомендованному для органопластиков [4]:

$$\delta_0 = L * \left(\frac{\sigma_L}{\sigma_M}\right)^{\beta},\tag{2}$$

где = L - зажимная длина, σ_L - прочность комплексной нити, измеренной на зажимной длине L, σ_M - прочность микропластика, β -параметр формы распределения Вейбулла для прочности комплексной нити, определённой на зажимной длине L.

Экспериментальная часть

В настоящей работе использовали комплексную нить Русар С производства АО "НПП "Термотекс". Для изготовления микропластика применяли композицию на основе эпоксидной смолы КДА. Определение прочности комплексной нити и микропластика проводили при одной и той же зажимной длине 70 мм. Изготовление микропластика и все прочностные измерения проводили в научных подразделениях АО "НПП "Термотекс".

Таблица 1 - Прочность нити [ГПа], среднее значение 4.349 ГПа

3.683	4.010	4.040	4.111	4.113	4.115	4.140
4.144	4.190	4.207	4.237	4.242	4.295	4.295
4.302	4.359	4.371	4.403	4.423	4.491	4.519
4.562	4.563	4.577	4.621	4.698	4.824	5.245

Возможность применения распределения Вейбулла для аппроксимации результатов измерения прочности комплексных нитей и единичных филаментов арамидных волокон, в том числе и после обработки поверхности волокна многослойными углеродными нанотрубками показана в работах [5-11].

Таблица 2 - Прочность микропластика [ГПа], среднее значение 6.336 ГПа

	1100 11100	22 1:11111	1010 11111100 [1 1	100], op og 110	• 31100 10111110	0.0001110
5.898	5.975	6.004	6.011	6.065	6.125	6.157
6.182	6.241	6.245	6.264	6.271	6.308	6.349
6.387	6.390	6.402	6.425	6.460	6.494	6.515
6.524	6.526	6.540	6.639	6.643	6.652	6.703

Функция распределения Вейбулла для прочности $F(\sigma)$ имеет вид:

$$F(\sigma) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{m_a}\right)^{\beta}\right]$$
 (3)

где m_a - параметр масштаба, β -параметр формы. Численные значения этих параметров определяли с использованием общепринятого принципа максимума правоподобия. Значения параметров распределения составили: $m_a = 4.4927$, $\beta = 13.3031$. На рисунке 1 показана эмпирическая функция распределения прочности нити, которая построена только на основании экспериментальных данных, без привлечения модельных представлений, а также зависимость рассчитанная по указанным выше значениям параметров функция распределения Вейбулла.

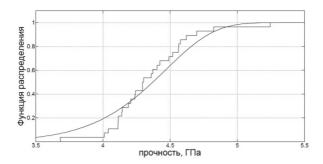


Рисунок 1 - Эмпирическая функция распределения (ступенчатая кривая) для прочности нити и функция распределения, рассчитанная по уравнению (3) при m_a = 4.4927 и β = 13.3031

Значение критической длины δ_0 можно определить при подстановке в уравнение (2) полученных значений параметров формы и масштаба:

$$\delta_0 = 70 * \left(\frac{4.349}{6.336}\right)^{13.3031} = 0.4688 \text{MM}$$

Для определения прочности филамента σ , которая входит в уравнение (1) использовали экстраполяцию зависимости логарифма прочности филамента от логарифма зажимной длины. Были проведены измерения прочности филаментов для зажимных длин 10, 20, 30 и 40 мм. Для каждой зажимной длины проводили по 30 параллельных измерений. Аппроксимация результатов измерений линейной зависимостью методов наименьших квадратов приведена на рисунке 2.

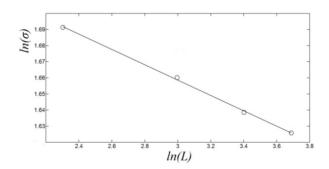


Рисунок 2 - Зависимость прочности единичных филаментов [ГПа] от зажимной длины [мм] в логарифмических координатах

Обработка по методу наименьших квадратов определила следующую аппроксимационную зависимость:

$$\ln(\sigma) = -0.04762 * \ln(L) + 1.8014. \tag{4}$$

Логарифмическая зависимость **(4)** аппроксимирует экспериментальные данные с высокой точностью. В работе [10] показано, что этот факт является следствием адекватности применения распределения Вейбулла К экспериментальным данным. подстановке в уравнение (4) значение критической длины δ_0 =0.4688 мм получаем значение прочности, равное 6.281 ГПа. Средний диаметр филаментов для исследуемого образца равен 15.7 микрон. Подстановкой полученных значений в правую часть уравнения (1) получаем значение прочности при сдвиге матрицы на границе с волокном:

$$\tau = \frac{6.281*0.0157}{2*0.4688} = 0.1052 \Gamma \Pi a.$$

Выводы

- 1. Разработана методика определения предела прочности при сдвиге на границе волокно матрица, основанная на использовании экспериментальных данных по прочности комплексной нити, микропластика, изготовленного из неё и зависимости прочности единичных филаментов от зажимной длины.
- 2. Дополнительным условием использования методики является доказательство применимости распределения Вейбулла для прочности комплексной нити
- 3. Возможности методики проиллюстрированы на примере микропластика на основе параарамидного волокна Русар С и композиции на основе эпоксидной смолы КДА.

Список использованных источников

- 1. Армированные пластики современные конструкционные материалы/ Э.С. Зеленский [и др.] // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. 2001. T. XLV. №2. C.56-74.
- 2. A round-robin programme on interfacial test methods/ M. J. Pitkethly [et al.]//Composites Science and Technology. —1993. V. 48. —№ 1-4. P.205-214.
- 3.Kelly, A. Tensile properties of fibre-reinforced metals: Copper/tungsten and copper/molybdenum/ A. Kelly, W.R. Tyson //Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 1965. -V. 13. № 6. P. 329-350.
- 4. Продольное растрескивание однонаправленных волокнистых композитов при растяжении/ С.Л. Баженов [и др.]// Механика композиционных материалов и конструкций. 1995. -Том 1. №2. С.1-12.

- 5. Reliability Analysis of Aramid Fibre Yarns/ C. Ulianov [et al.] //Plastics, rubber and composites. 2010. -V. 39. №3-5.-P.157-164.
- 6. Increasing the Strength of Single Filaments and Yarns of a Paraaramid Fiber by Their Processing with an Aqueous Suspension of Carbon Nanoparticles/ S.M. Shebanov [et al.] //Mechanics of Composite Materials. 2017. № 49(4).-P.256-264.
- 7. Determination of Ultimate Strength of Individual Filaments of Basalt and Taparan Aramid Fibers/ S. M. Shebanov, I. K. Novikov, I. A. Gerasimov //Fibre Chemistry. —2020. -№ 51(6).-P. 477-479.
- 8. Shebanov, S.M. Extreme Values of the Strength of Single Filaments and Threads of a Paraaramide Fiber After Its Treatment by a Water Suspension of Carbon Nanoparticles/ S.M. Shebanov //Mechanics of Composite Materials. 2021. № 57(2). P.269-272.
- 9. Estimation of the Weibull-Gnedenko Distribution Parameters for the Strength of Single Filaments of Twaron and Taparan Para-Aramid Fibers Using the Bootstrap Method/ S.M. Shebanov [et al.] //Fibre Chemistry. 2022. -№ 53(4). P. 277-282.
- 10. Increasing the Extreme Values of the Strength of Organoplastics by Treating the Aramid Fiber with Multilayer Carbon Nanotubes/ S.M. Shebanov [et al.] // Russian Journal of General Chemistry. —2022. 92(3). P.526-529.
- 11. Environmental Effects on Strength and Failure Strain Distributions of Sheep Wool Fibers/ O. Starkova [et al.] //Polymers. —2022. N 14(13). P. 2651-2666.

МИКРОСТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ И РЕАКТОПЛАСТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

А.В. Щегольков 1 , Ф.Ф. Комаров 2 , А.В. Щегольков 1 , И.Д. Парфимович 2

¹ΦΓБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», ул. Советская, д.106, 392000, Тамбов, Россия ²Белорусский государственный университет, пр. Независимости, д.4, 220030, Минск, Республика Беларусь

Аннотация. Электропроводящие полимеры находят всё большее применение в различных сферах промышлености и широко используются при разработке электронагревателей, антистатических покрытий и материалов для защиты от электромагнитного излучения. В этой связи, важное значение имеют исследования, связанные с оценкой структурных и электрофизических свойств полимерных материалов на и реактопластов (эпоксидная эластомеров содержащих многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ). В статье приводится оценка влияния микроструктурных добавок металлов на электрофизические свойства наномодифицированных эластомеров, также влияние концентрации MYHTна электропроводность эпоксидной смолы. Выявлено, что различный тип микроструктурных добавок металлов оказывает влияние на эффект пускового тока. Наилучшее распределение в структуре эластомера соответствовало частицам Ni, а наименьшей частицам Fe.При этом повышение концентрации МУНТ в эпоксидной смоле приводит к снижению уровня поляризации формированию преимущественно активного uэлектрического сопротивления.

Введение

Технологии, связанные с созданием новых типов функциональных материалов, базируются на междисциплинарных теоретических основах. Междисциплинарный принцип сочетает В себе разнообразные научные направления, взаимодополняющие которые затрагивают электрофизику и науку о материалах [1,2]. Существенный интерес представляют собой функциональные материалы, включающие в свою основу, способность к адаптивному или саморегулируемому изменению мощности в зависимости от внешних температурных условий в процессе [3,4].Этот эффект подразумевает, электронагрева осуществляется в заданных температурных пределах. Регулирование мощности в этом случае связано с изменением электрического тока, обеспечивающее тот или иной температурный режим [5,6].

В качестве материалов для электронагревателей используются эластомеры с электропроводящими добавками, к которым относятся углеродные нанотрубки (УНТ) [7,8] и их смеси с металлическими частицами в микродисперсной фазе. Существует большое количество различных типов микродисперсных металлических систем, которые определяют как электро- и теплофизические, так и функциональные свойства композитного материала на основе эластомеров, а именно саморегулирования электронагревателя. мощности эффект эффекта саморегулирования температуры является научно-технической задачей, при которой производятся измерение электро- и теплофизических параметров с одновременным изучением микроструктуры материала [9,10]. При этом, анализ полученных данных, связанный с исследованием электро- и теплофизических характеристик, в сочетании с особенностями микроструктуры наномодифицирвоанных полимеров обеспечивает понимание процессов протекания тока и принципа саморегулирования температуры при электронагреве.

Методы и материалы

В качестве матрицы эластомера были использован Силагерм 8030 (двухкомпонентный эластомер, который смешивается в пропорции А:В 50/50%) и эпоксидная смола: двухкомпонентный полимер марки SpeciFix-20 (эпоксидная смола + отвердитель). Для синтеза МУНТ, использована технология CVD (газофазный синтез) с применением Co-Mo/Al2O3-MgO. катализатора дисперсных качестве В микрозамерных металлических частиц использовали железо, никель, титан и олово. Концентрация МУНТ в эпоксидной смоле: 2; 4 и 8 мас.%. Исследование морфологии, модифицированных эластомеров, проводили сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ), с помощью Thermo Fisher Phenom XL G2 Desktop SEM и Hitachi H-800 (Hitachi, Япония). Для регулирования напряжения писпользовали лабораторный автотрансформатором ЛАТР TDGC2-1. Для исследования пусковых токов эластомеров с МУНТ и дисперсными металлическими частицами использовали значение питающего напряжения 12 В. Для измерения электрического тока использовали прибор UNI-T UT61E+ при диапазоне измерения от 0,01 до 220 μ A с погрешностью \pm (0,5%+10).

Экспериментальные результаты и их анализ

Согласно микроструктуре, представленной на рисунке 1 а, МУНТ имеет морфологию, при которой происходит формирование

разрозненных электропроводящих сетей в объеме эластомера (рисунок 1 б). При этом, могут наблюдаться отдельные пучки МУНТ (рисунок 1 б).

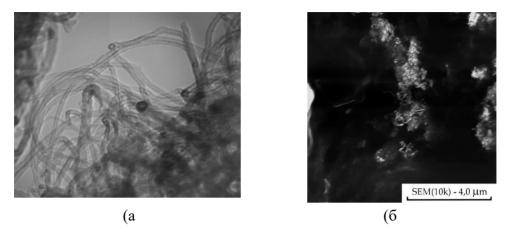


Рисунок 1 – ПЭМ и СЭМ изображение МУНТ (а) и (б) эластомера, модифицированного МУНТ

Распределение МУНТ в объеме эпоксидной смолы, показано на рисунке 2. Можно выделить, что в результате внесения МУНТ, образуется более равномерное распределение в объеме матрицы по сравнению с эластомером, представленным на рисунке 1б.

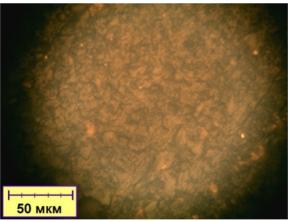


Рисунок 2 – МУНТ в эпоксидной смоле

На рисунке 4 показано распределение микроразмерных (4-70 µм) металлических частиц (Fe, Ti, Ni и Sn) с МУНТ в структуре наномодифицированного эластомера. Наилучшее распределение в структуре эластомера соответствовало частицам Ni (рисунок 4в), а наименьшей частицам Fe (рисунок 4а).

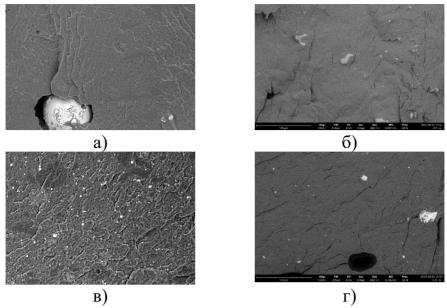
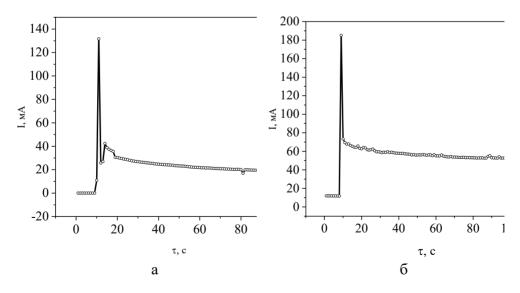


Рисунок 4 — распределение микроразмерных металлических частиц в структуре наномодифицированного эластомера: а) — железо; б) — титан; в) — никель; Γ) — олово

Изменение значения силы тока от времени в процессе нагрева для образцов эластомеров, содержащих смесевой наполнитель МУНТ/Ме (Me= Fe, Ti, Ni и Sn) с разной концентрацией электропроводящей фазы Ме представлено на рисунке 5.



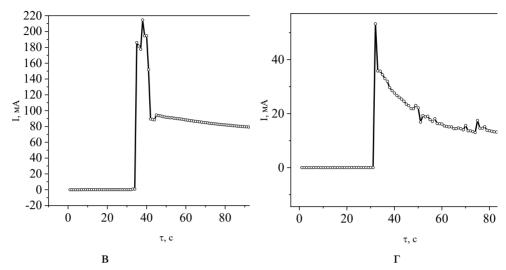


Рисунок 5 – Изменение силы тока при пуске при напряжении 12 В: а) никель 8% + МУНТ 3%; б) железо 8% + МУНТ 5%; в) титан 8% + МУНТ 5%; г) олово 8% + МУНТ 5%

На основании, полученных данных (рис.5) можно сделать вывод о наличии пускового тока для всех образцов, содержащих смесь металлических частиц с МУНТ, который происходит в начальный момент времени. Согласно рисунку 5а, кратность пускового тока к номинальному для никель 8% + МУНТ 3% равна 7; железо 8% + МУНТ 5% (рис. 5 б) равна 3; титан 8% + МУНТ 5% (рисунок 5 в) равна 2,75 и для олово 8% + МУНТ 5% (рисунок 5в) соответствует 5,5. Таким образом добавление 8 мас.% Ni приводит к повышению пускового тока, а наименьшее значение наблюдается для смеси на основе частиц Тi, при этом наибольшая мощность характерна для частиц из Fe Imax= 190 мкА.

Для исследования влияния частоты рабочего напряжения от 102 до 106 Гц на электропроводность образцов эпоксидной смолы, содержащих проводящие добавки МУНТ 2; 4 и 8 мас.% были получены характеристики, представленные на рисунке 6.

Повышение концентрации МУНТ в эпоксидной смоле до 8 мас.% приводит к росту электропроводности и формированию такого вида кривой, при котором снижается угол наклона к оси частот, что указывает на снижение уровня поляризации и формированию преимущественно активного сопротивления.

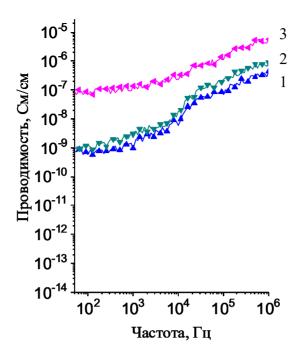


Рисунок 6 - Частотная зависимость электропроводимости эпоксидной смолы с содержанием МУНТ *1* - 2; *2* - 4 и *3* - 8 мас.%

Список использованных источников

- 1. Zi Ping Wu, Jian Nong Wang, Preparation of large-area double-walled carbon nanotube films and application as film heater, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, Volume 42, Issue 1,2009, Pages 77-81, ISSN 1386-9477, https://doi.org/10.1016/j.physe.2009.09.003.
- 2. Qi Zhang, Dong Liu, Wei Pan, Haiyan Pei, Kunlun Wang, Shengang Xu, Yingliang Liu, Shaokui Cao, Flexible stretchable electrothermally/photothermally dual-driven heaters from nano-embedded hierarchical CuxS-Coated PET fabrics for all-weather wearable thermal management, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 624, 2022, Pages 564-578, ISSN 0021-9797, https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.05.159.
- 3. Jia-Xiu Wu, Ying-Chih Liao,Self-regulated thermal comfort control for wearable heating device,Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,Volume 121, 2021, Pages 74-80, ISSN 1876-1070,https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.04.001.
- 4. Xinci Zhang, Minjie Liu, Jia Xu, Qiuyun Ouyang, Chunling Zhu, Xiaoli Zhang, Xitian Zhang, Yujin Chen, Flexible and waterproof nitrogendoped carbon nanotube arrays on cotton-derived carbon fiber for electromagnetic wave absorption and electric-thermal conversion, Chemical Engineering Journal, Volume 433, Part 3,2022,133794, ISSN 1385-8947,

https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133794.

- 5. Van-Tam Nguyen, Quy-Dat Nguyen, Bok Ki Min, Yoonsik Yi, Choon-Gi Choi, Ti3C2Tx MXene/carbon nanotubes/waterborne polyurethane based composite ink for electromagnetic interference shielding and sheet heater applications, Chemical Engineering Journal, Volume 430, Part 4,2022,133171,ISSN 1385-8947,https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133171.
- 6. Fujun Xu, Mohamed Amine Aouraghe, Xing Xie, Liangang Zheng, Kun Zhang, Kun Kelvin Fu, Highly stretchable, fast thermal response carbon nanotube composite heater, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 147,2021,106471, ISSN 1359-835X, https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106471.
- 7. Wen-Jin Sun, Ling Xu, Li-Chuan Jia, Chang-Ge Zhou, Yang Xiang, Ru-Hua Yin, Ding-Xiang Yan, Jian-Hua Tang, Zhong-Ming Li,Highly conductive and stretchable carbon nanotube/thermoplastic polyurethane composite for wearable heater,Composites Science and Technology, Volume 181,2019,107695, ISSN 0266-3538, https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107695.
- 8. Qinjia Chen, Lijun Jin, Shixuan Xin, Yongxiao Bai, Wenjie Wang, Wensheng Gao, Polyethylene/carbon fiber composites reinforced by a non-covalent compatibilization approach for flexible electric heater and structural self-monitoring, Applied Surface Science, Volume 601,2022,154207, ISSN 0169-4332, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154207.
- 9. P.A. Francis Xavier, M.D. Benoy, Seenamol K. Stephen, Thomas Varghese, Enhanced electrical properties of polyaniline carbon nanotube composites: Analysis of temperature dependence of electrical conductivity using variable range hopping and fluctuation induced tunneling models, Journal of Solid State Chemistry, Volume 300, 2021, 122232, ISSN 0022-4596, https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122232.
- 10. Mohamed Amine Aouraghe, Fujun Xu, Xiaohua Liu, Yiping Qiu, Flexible, quickly responsive and highly efficient E-heating carbon nanotube film, Composites Science and Technology, Volume 183,2019,107824, ISSN 0266-3538, https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107824.

II. ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

УДК 662.1: 621.35

К ВОПРОСУ О РАСЧЁТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА НА ОСНОВЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

В.В. Просянюк 1 , И.С. Суворов 1 , Н.В. Прудников 2 , А.П. Ярмола 3

¹АО «Федеральный научно-производственный центр «Научноисследовательский институт прикладной химии», ул. Академика Силина, д.3, 141313, г. Сергиев Посад, Россия. ²ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия ³Управление перспективных межвидовых исследований и специальных проектов Минобороны России, 119160, Москва, Россия

Анализ отечественной и зарубежной патентной и научнотехнической литературы показывает, что сохраняется устойчивый интерес к улучшению и стабилизации характеристик резервных источников тока, т.к. они во многом определяют технический уровень, возможность совершенствования, стоимость и конкурентоспособность объектов применения. Эта проблема в России и за рубежом была и остается одной из самых актуальных [1-2].

Резервные источники тока на основе разнородных энергетических конденсированных систем (ЭКС), находят в настоящее время широкое применение в нашей стране. Они не имеют зарубежных аналогов, представляют собой батареи высокотемпературных гальванических элементов (ВГЭ), при сгорании которых происходит прямое преобразование химической энергии в электрическую энергию. Для оптимизации габаритно-массовых и электрических характеристик названных источников тока необходимы исследования процессов, относящихся к воспламенению, горению и высокотемпературной электрохимии, протекающих в экстремальных условиях применения изделий.

Экспериментальное определение точного состава продуктов реакций, выполняющих функции активных электродных материалов и электролита в зоне высокотемпературных процессов, в настоящее время является достаточно сложной задачей. Термодинамические расчёты для получения информации по этим вопросам проводят обычно по программе «ТЕРМО» с предположениями, необходимость которых обусловлена современным уровнем знаний о процессах, протекающих в гетерогенных системах при высоких температурах. Продукты реакции

многослойных ВГЭ в этих условиях представляют собой пространственно разделённые неоднородные многофазные системы, между которыми протекают физико-химические и электрохимические процессы. Предполагают, что они близки к равновесному состоянию, термодинамические функции индивидуальных веществ зависят только от температуры. К газообразным продуктам применимы уравнения идеального газа, а конденсированная фаза представлена отдельными соединениями.

При проведении расчётных высокотемпературных исследований учитывают возможность существования локального равновесия, которое позволяет использование математического аппарата термодинамики [3]. Наличие нестехиометрических соединений в зоне высокотемпературных реакций выявляют в два этапа. Сначала с помощью метода, основанного на принципе минимума свободной энергии, оценивают фазовое состояние всех возможных соединений, далее с использованием констант диссоциации уточняют их концентрации. При постоянных значениях температуры и давления изобарно-изотермический потенциал (свободная энергия Гиббса) минимален при термодинамическом равновесии. С учётом этого, состав и концентрации продуктов сгорания с достаточной степенью точности определяют исходные рецептуры ЭКС и условия протекания реакций (независимо от их последовательности).

Наиболее общий подход заключается в рассмотрении всех известных химических соединений, которые могут быть образованы элементами, входящими в рецептуру ЭКС, и для которых известны термодинамические функции в широком температурном диапазоне. Необходимо учитывать состав среды, в которой функционируют изделия — воздух, кислород, азот, а также давление, наличие примесей в компонентах и т.д. Недостаточно полная информация может заметно исказить результаты моделирования.

Расчётные методы широко применяют в теории и практике самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) композиционных материалов различного назначения для оценки возможности протекания реакций, получения исходной информации для конструирования реакторов и т.д. Они являются также предварительным этапом разработки более точных математических моделей процессов, совершенствования теории и т.д. [4-6].

Для термодинамического моделирования используют специализированные («ИСМАН-ТЕРМО», «TERMPS»), или универсальные компьютерные программы, например «АСТРА-4» или «TERRA», которые оснащены достаточно полными базами характеристик неорганических веществ. Для бинарных композиций

предпочтителен метод CALPHAD (CALculation of PHAse Diagrams – расчёт фазовых диаграмм) [7].

Генерирование электрического тока происходит при сгорании ВГЭ между металлическими токоотводами и неразрывно высокотемпературной электрохимией CBC композиционных И материалов. Кроме того, необходимы материаловедческие исследования по выявлению зависимости свойств конечных конденсированных продуктов от внешних воздействующих факторов (ВВФ). В настоящее время отсутствует теория, позволяющая учитывать все тонкости исследуемых явлений. Это подтверждают работы [8-10], в которых отмечено, что построить универсальную модель формирующейся неоднородной среды из продуктов СВС в настоящее время невозможно. Основные изменения происходят на начальном этапе, отвечающем дисбалансу наибольшему разрыхления сил конденсированной фазы при её минимальной вязкости. Отсутствие тепловых, достоверных данных o связи гидродинамических, реологических и других явлений с изменением структуры реагирующей среды затрудняют проведение расчётов.

Экспериментальная диагностика функционирования ВГЭ сводится, прежде всего, к исследованиям зависимости воспламеняемости и скорости реакций, а также электрических характеристик от рецептуры, плотности, интенсивности отвода тепла из высокотемпературной зоны, начальной температуры, состава и давления окружающей среды, а также от интенсивности ВВФ. Существующая теория СВС не рассматривает процессы генерирования электрического тока, не даёт информации о закономерностях и стадийности формирования структуры конечных продуктов ВГЭ (фазовый состав, пористость, габаритные размеры и т.д.). После завершения высокотемпературных реакций конденсированный остаток должен в максимальной степени сохранять размеры и форму надёжности обеспечения образца для контактов исходного электрической цепи батарей ВГЭ. Уменьшение толщины, замыкание ячеек вытекающими расплавленными продуктами и т.д. могут быть причинами нестабильности напряжения в источниках тока.

В нашей работе [11] показано, что электрические характеристики батарей ВГЭ и их стабильность могут быть улучшены путем целенаправленного изменения (модифицирования) структуры и свойств компонентов ВГЭ (на примере оксида меди и электролитного материала – порошкообразной фторидной эвтектики).

Расчётный метод определения электрических характеристик ВГЭ основан на том, что плотность тока характеризует скорость электрохимических реакций, зависит, прежде всего, от активности

горючих в аноде и окислителей в катоде (от рецептуры электродов), а окисление горючего в аноде и восстановление окислителя в катоде происходят при этом в соответствии с законами термодинамики. Максимально возможная работа химической реакции равна уменьшению свободной энергии реагирующих компонентов (Δ G), а тепловой эффект равен уменьшению общей энергии (энтальпии) реакции (Δ H). Свободная энергия реакции (энергия Гиббса) равна:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

где T — температура процесса; ΔS — изменение энтропии; $(T \cdot \Delta S)$ — изменение связанной энергии системы.

обратимости процессов электродных При протекание токообразующих реакций сопровождается переносом электрических зарядов в количестве n·F, где F – число Фарадея, равное 96485 Кл/моль $(26.8 A \cdot 4/моль)$, а n — число электронов, участвующих электрохимических реакциях окисления восстановления. Соответственно, при известных термодинамических функциях компонентов можно расчётным путём определить электродвижущую силу – коэффициент пропорциональности Е [12]:

$$\Delta G = n \cdot F \cdot E$$
; $E = \Delta G / n \cdot F = -\Delta H / n \cdot F + T \cdot \Delta S / n \cdot F$.

По закону Фарадея заряд электричества, проходящего через ячейку, определяется количеством прореагировавших веществ и их характеристиками. Степень использования активных электродных масс представляет собой отношение фактической электрической энергии, генерируемой при разряде источника тока к теоретическому значению.

Например, в ВГЭ с анодом на основе металлического циркония и катодом из оксида двухвалентной меди, с электролитом из фторида лития закономерности протекания основных электрохимических реакций можно выразить следующими основными сопряжёнными электродными реакциями:

$$Zr^{o} \rightarrow Zr^{+4} + 4e^{-}$$
 (в аноде).

Схема основных катодных реакций:

$$2CuO \rightarrow 2Cu2+ + 2O-2$$
; $2Cu2+ + 4e- \rightarrow 2Cuo$.

Суммарная реакция:

$$Zr + 2CuO = 2Cu + ZrO2$$
.

Как следует из приведённых уравнений, взаимодействие одного моля циркония (91,2 г) с двумя молями оксида меди (159,0 г) обеспечивает

возможность генерирования заряда 4F, т.е. $385940~\rm Kл~(107,2~\rm A\cdot y)$. Теоретический удельный расход реагентов на единичное количество электричества (на 1 ампер-час) составляет $0.85~\rm F/(A\cdot y)$ циркония и $1.48~\rm F/(A\cdot y)$ оксида меди (на электрохимическое окисление $1~\rm F$ циркония необходимо $1.74~\rm F$ оксида меди). Соответственно теоретический удельный расход циркония на генерирование $1~\rm Kулона~(Kл)$ электричества ($1~\rm A\cdot c$) составляет $2.36\cdot10-4~\rm F$, а удельный расход оксида меди на $1~\rm Kл~cоставляет~4.1\cdot10-4~\rm F$. Полнота превращения химической энергии ЭКС в электрическую энергию при этом составляет $\sim 1.0~\rm \%$.

Особенность резервных источников тока на основе ЭКС в том, что продукты высокотемпературных реакций, между которыми протекают электрохимические процессы, содержат ≤ 0.5 массы исходных активных электродных материалов, т.к. их значительная часть расходуется на нагрев и плавление электролита.

Следует отметить, что во всех резервных источниках тока фактический коэффициент превращения химической электрическую энергию существенно меньше теоретического значения. Это связано с тем, что компоненты электрохимических систем содержат примеси. Поляризация электродов ухудшает условия протекания электрохимических реакций и снижает полноту использования реагентов. Кроме того, они расходуются на протекание побочных (чисто химических) процессов. Вместе с тем, исследования, разработка и производство резервных источников тока направлены не на получение электроэнергии, а для гарантированного энергоснабжения аппаратуры объектов, предназначенных для работы в экстремальных условиях, стоимость которых находится экономических расчётов [13].

Вывод

Расчётные исследования высокотемпературных процессов, протекающих при сгорании тонких ВГЭ с легкоплавким электролитным материалом, актуальны, как для создания и совершенствования резервных источников тока на основе ЭКС, так и для получения композитов различного назначения методом СВС.

Список использованных источников

- 1. Афанасьев, А. С. Анализ номенклатуры химических источников тока, применяемой в объектах специального назначения / А. С. Афанасьев, М. А. Болдырев, С. П. Халютин. // Электропитание. $2018. N_{2}1. C.$ 40-49.
- 2. 80 лет AO «Энергия»: разработка и производство химических источников тока. Елец: AO «Энергия». 2021. 28 с.

- 3. Белов, В. Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем / В. Г. Белов, Б. Г. Трусов. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2013.-96 с.
- 4. Технологическое горение / под ред. С. М. Алдошина и М. И. Алымова. М.: Ин-т проблем химической физики РАН. Ин-т структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН. 2018.-611 с.
- 5. Амосов, А. П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. М.: Машиностроение-1. 2007.-567 с.
- 6. Подболотов, К. Б. Термодинамический анализ процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза керамических материалов / К. Б. Подболотов [и др.]. // Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. − 2011. − №3. − С. 134-136
- 7. Хина, Б. Б. Точный термодинамический расчёт адиабатической температуры в системах Ті-В и Ті-С на основе CALPHAD подхода / Б. Б. Хина. // Синтез и консолидация порошковых материалов: Сб. тезисов Международной конференции (23–26.10.2018 г., Черноголовка). М.: Торус Пресс. 2018. 764 с.
- 8. Прокофьев, В. Г. Формирование макроструктуры продукта в нестационарном СВС-процессе / В. Г. Прокофьев, В. К. Смоляков. // Вестник Томского гос. ун-та. Математика и механика. 2012. N 1 (17). С. 103-114.
- 9. Прокофьев, В.Г. Влияние плавления инертного компонента и растекания расплава на нестационарные режимы горения безгазовых систем / В. Г. Прокофьев, В. К. Смоляков. // Физика горения и взрыва. $2018. N_{2}1. C. 27-32.$
- 10. Кочетов, Н. А. Экспериментальное исследование влияния структуры гетерогенных сред на процесс безгазового горения / Н. А. Кочетов. Автореф. дис. к.ф.-м.н. Черноголовка: ИСМАН и ПМ. 2005. 21 с.
- 11. Просянюк, В. В. Электрохимические системы резервных источников тока на основе энергетических конденсированных систем / В. В. Просянюк [и др.]. // Рос. хим. ж. (ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). -2016. № 3. С. 10-19.
- 12. Багоцкий, В. С., Химические источники тока / В. С. Багоцкий, А. М. Скундин. М.: Энергоиздат. 1981. 360 с.
- 13. Кукоз, Ф. И. Тепловые источники тока / Ф. И. Кукоз, Ф. Ф. Труш, В. И. Кондратенков. Ростов-на-Дону: Изд. Ростовского университета. 1989. 175 с.

АЛЮМИНИЕВЫЙ КОНДЕНСАТОР С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

А.С. Кузнецова, А.Я. Мехряков, Н.В. Юшков

АО «ЭЛЕКОНД» ул. Калинина, д.3, 427968, Сарапул, Удмуртская Республика, Россия

В настоящее время проводящие полимеры широко применяются в антистатических покрытиях, батареях, конденсаторах, светодиодах, солнечных элементах и т.д. [1]. В частности, производные полипиррола и политиофена уже более 20 лет используются в промышленности в катодных материалов для алюминиевых полимерных конденсаторов (АПК) [2,3]. Наибольшую эффективность в АПК показал поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT) (рисунок 1), благодаря своей термостабильности, электропроводности высокой высокой механической прочности. Из-за низкой растворимости PEDOT в большинстве органических растворителей, его применяют в виде водной дисперсии использованием качестве противоиона поли(стиренсульфоната) (PSS) (рисунок 1), который играет роль оксидирующего агента, компенсатора заряда И основы для полимеризации.

Рисунок 1 — Структурная формула поли(3,4-этилендиокситиофен):поли(стиренсульфоната) (PEDOT:PSS)

Стоит отметить, что при использовании водной дисперсии PEDOT:PSS, короткие цепи PEDOT могут быть окружены тонким слоем PSS, что является основной причиной низкой проводимости готовых изделий. Для устранения данного недостатка применяются различные допанты, приводящие к увеличению проводимости PEDOT:PSS, например, органические высококипящие полярные растворители (этиленгликоль, диметилсульфоксид (ДМСО), диметилсульфат,

сорбитол, маннитол, ионные жидкости и т. д.), а также триалкоксипроизводные силана и т.д. [4-6].

Таким образом, исследования, направленные на изучение и разработку алюминиевых полимерных конденсаторов, обладающих высокой стабильностью в жестких эксплуатационных условиях, малой зависимостью параметров от температуры и длительным сроком службы, являются актуальными и научно обоснованными. Стоит отметить, что на данный момент в России отсутствует производство алюминиевых полимерных конденсаторов.

С конструкционной точки зрения процесс изготовления АПК аналогичен процессу изготовления алюминиевых оксидноэлектролитических конденсаторов. АПК состоит из корпуса, секции, резиновой прокладки и пары выводов. Схематичное строение АПК в разрезе представлено на рисунке 2.

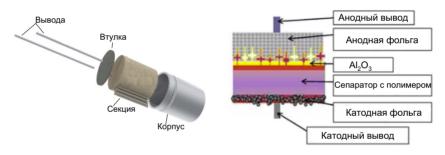


Рисунок 2 — Схематичное строение алюминиевого полимерного конденсатора

В данной работы ходе проведения c использованием конструкционных материалов и технической базы АО «Элеконд» были изготовлены секции опытных образцов алюминиевых полимерных конденсаторов, включающие анодную низковольтную фольгу, катодную фольгу с нанесенным покрытием из нанотрубок углерода или тонкого слоя титана, а также специализированный бумажный сепаратор, обладающий высокой впитываемостью водных растворов. В качестве полимерного материала была выбрана готовая водная дисперсия PEDOT:PSS ф. Heraeus (Германия). Для разработки опытных образцов алюминиевых полимерных конденсаторов были выбраны следующие параметры: значение номинальной емкости Сном = 1500 мкФ, номинальное напряжение Uном = 16 В, величина тангенса угла диэлектрических потерь (120 Гц, 25 °C) tgδ не более 12 % и значение эквивалентного последовательного сопротивления (100 кГц, 25 °C) R не более 10 мОм, работоспособность в температурном диапазоне -60 °C ... +100 °C. Измерения при испытаниях макетов конденсаторов на

воздействие пониженных (от -60 °C) и повышенных (до +100 °C) температур, а также измерение электрических характеристик опытных образцов конденсаторов при различных частотах и температуре проводили на РМЭ-8 (Россия), IR-meter 1855 (QuadTech, Канада), LCR-meter 7600 (IETLAB, США) [7].

В ходе проведения работ установлено, что на электропараметры разрабатываемых опытных образцов определяющее влияние оказывает вязкость дисперсии PEDOT:PSS, размер полимерных частиц, а также их массовая доля. При отработке способов пропитки секций был подобран режим, включающий определение скорости погружения, время выдержки, температуры пропитки и сушки секций, а также величину пониженного давления, применяемого для увеличения скорости пропитки. Также было изучено влияние добавки диметилсульфоксида на электропараметры разрабатываемых АПК. Концентрация ДМСО подбиралась экспериментально и составляла от 5 до 15 %.

На основе проведенных работ были изготовлены опытные образцы АПК. Результаты измерения электропараметров разработанных конденсаторов номиналом 16В 1500мкФ, изготовленных на основе PEDOT:PSS с применением ДМСО и без его использования, а также параметры импортного аналога ф. Jianghai (Китай) номиналом 16В 1500мкФ, приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Электропараметры опытных образцов алюминиевых полимерных конденсаторов номиналом 16B 1500мкФ производства AO «Элеконд» по сравнению с параметрами импортного аналога ф. Jianghai (Китай)

Параметры	Макеты			
	конденсаторов		Импортный аналог ф. Jianghai	
	AO «Элеконд»			
	Без	C	Экспериментальные	Норма по
	ДМСО	ДМСО	данные	каталогу
C_s , мк Φ	1783	1872	1455	$1500 \pm 20\%$
(120 Гц)	1/63	10/2	1433	$1300 \pm 20\%$
tgδ, %	10,5	5,9	4,2	12
(120 Гц)	10,5	3,9	4,2	12
R, мОм	9,8	0.1	8 6	10
(100 кГц)	9,8	9,1	8,6	10

По данным, представленным в таблице 1, можно сделать вывод о соответствии полученных макетов АПК нормам, указанных в каталогах импортных аналогов ф. Jianghai (Китай).

На следующем этапе была изучена зависимость изменения емкости (С, мкФ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($tg\delta$, %) алюминиевых полимерных конденсаторов производства АО «Элеконд» и ф. Jianghai в температурном диапазоне -60 °С ... +100 °С (рисунок 3).

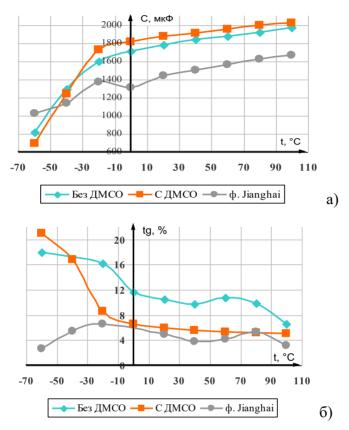


Рисунок 3 — Зависимость значений емкости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) алюминиевых полимерных конденсаторов при частоте 120 Гц производства АО «Элеконд» и ф. Jianghai от температуры

Стоит отметить схожий характер зависимостей выбранных параметров у АПК производства АО «Элеконд» и ф. Jianghai при положительных температурах, при этом в области пониженных температур наблюдается большая стабильность параметров у импортных аналогов ф. Jianghai по сравнению с опытными образцами АПК производства АО «Элеконд».

На основании всего вышесказанного можно сделать вывод, что разрабатываемые АО «Элеконд» алюминиевые полимерные конденсаторы номиналом 16В 1500мкФ соответствуют нормам,

указанным в каталогах для импортных аналогов ф. Jianghai (Китай) при нормальных условиях и при повышенных температурах. При этом наблюдаемое ухудшение параметров опытных образцов АО «Элеконд» при пониженных температурах требует дальнейшего продолжения исследований в данной области.

Список использованных источников

- 1. Elschner A., Kirchmeyer S., Lovenich W., Merker U., Reuter K. PEDOT Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer. CRC Press. 2011. 377 p.
- 2. Wakabayashi T., Katsunuma M., Kudo K., Okuzaki H. pH- Tunable High Performance PEDOT:PSS Aluminum Solid Electrolytic Capacitors // ACS Appl. Energy Mater. 2018. 24 p.
- 3. Мисожников Л., Павлов А., Бауткин В. Твердотельные алюминиевые и танталовые конденсаторы с полимерным электролитом производства компании Sanyo // Современная электроника № 9. 2010. С. 22-27.
- 4. Charlot B., Sassine G., Garraud A., Sorli B., Giani A., Combette Ph. Micropattering PEDOT:PSS layers // Microsyst. Technol. 2013. Vol. 19. P. 895-903. doi: 10.1007/s00542-012-1696-5.
- 5. Wang W., Paudel N.R., Yan Y., Duarte F., Mount M. PEDOT:PSS as back contact for CdTe solar cells and the effect of PEDOT:PSS conductivity on device performance // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. -2016. Vol. 27. N. 2. P. 1057-1061.
- 6. Kong F., Liu C., Xu J., Huang Y., Wang J., Sun Z. Thermoelectric Performance Enhancement of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) Composite Films by Addition of Dimethyl Sulfoxide and Urea // Journal of Electronic Materials. 2012. Vol. 41. N. 9. doi: 10.1007/s11664-012-2162-y.
- 7. ГОСТ 28885–90. Конденсаторы. Методы измерений и испытаний. Москва: ИПК Изд-во стандартов. 1992. 29 с.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОПТИКО-ЭЛЕКТРОННЫЕ СИСТЕМЫ КРУГОВОГО ОБЗОРА

Б.Ю. Паршиков 1 , Н.В. Прудников 2

¹ЗАО «Московский научно-исследовательский телевизионный институт», ул. Гольяновская, д.7а, стр.1, 105094, Москва, Россия ²ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия

Приведены результаты исследований по определению возможностей создания панорамных ОЭС кругового и секторного обзора, обладающих высоким быстродействием и однородным по полю осматриваемого пространства угловым разрешением. Решены проблемы отображения окружающего пространства на мониторе высокого пространственного разрешения и представления информации в виде, позволяющем осуществлять эффективную одновременную работу во всех секторах обзора с несколькими объектами. Созданы действующие макетные образцы модулей и элементов смотрящей ОЭС кругового обзора и проведены их испытания.

Ключевые слова: панорамная оптико-электронная система (ПОЭС), оптический панорамный блок (ОПБ), микропроцессорные средства обработки сигналов, цифровая обработка сигналов (ЦОС), панорамные объективы, программируемая логическая интегральная схема (ПЛИС), фотоприемное устройство, микроболометрические матрицы.

Ввеление

Проблема своевременного обнаружения факторов, приводящих к возникновению чрезвычайных ситуаций на объектах государственной важности, была и остается актуальной по многим причинам. Это трудности прогнозирования причин и источников экологических своевременного бедствий. Необходимость выявления причин Обнаружение источников опасности. на начальной сталии И предотвращение возможного возникновения пожаров. обнаружение объектов, представляющих угрозу для функционирования Предотвращение ядерных объектов. возможности Необходимость несанкционированного доступа. постоянного мониторинга окружающей обстановки и воздушного пространства в зоне предотвращения террористических объекта целью

применением новейших средств, таких, например, как беспилотные летательные аппараты. Необходимость постоянного совершенствования традиционных охранных систем видеонаблюдения и видеоконтроля и т.д.

Таким образом, для предотвращения возможности возникновения чрезвычайных ситуаций небходимы средства, позволяющие осуществлять непрерывный круглосуточный мониторинг всех элементов и секторов окружающего пространства. При этом важно, чтобы средства обнаружения были надежны, обладали максимально возможными быстродейстием и чувствительностью, а также позволяли осуществлять оперативную обработку и передачу видеоинформации в реальном масштабе времени при приемлемых массогабаритных и стоимостных показателях.

- 1. Одним из путей решения совокупности перечисленных выше проблем является создание нового поколения быстродействующих многоканальных и одноканальных спектрозональных ОЭС кругового (с азимутальными углами 360°) и секторного обзора (с азимутальными углами 120° и 180°), обладающих высоким пространственным разрешением, чувствительностью и способные решать задачи при любых уровнях освещенности.
- 2. Панорамные оптико-электронные системы (ПОЭС) имеют ряд существенных преимуществ перед радиолокационными средствами при обнаружении и идентификации малоразмерных высокоманевренных объектов, поскольку позволяют обеспечить принципиально более высокое пространственное разрешение и точность определения угловых координат объектов, имеют существенно меньшие массу, габариты и стоимость.
- 3. Попытки создать ОЭС с широкими углами зрения за счет расширения мгновенного поля зрения одиночных ТВ и ТПВ камер путем использования широкоугольных объективов неизбежно приводят к уменьшению их фокусного расстояния. Это обстоятельство влечет за собой снижение дальности обнаружения и углового пространственного разрешения, которые приводят к недопустимо высокому росту геометрических искажений, а, следовательно, и ошибок определения угловых координат.
- 4. В настоящее время потенциальные возможности и резервы по совершенствованию панорамных систем, использующих одиночные ТВ и (или) ТПВ камеры, практически исчерпаны, если не принимать во внимание практику замены фоточувствительных сенсоров на более совершенные.
 - 5. Сканирующие и несканирующие ОЭС.

- 6. Существуют две разновидности оптико-электронных систем (ОЭС), способных осуществлять видеоконтроль в широких угловых полях. Это сканирующие ОЭС и ОЭС смотрящего типа (несканирующие). Сканирующие ОЭС осуществляют последовательный обзор (осмотр) пространства, что во многих случаях не обеспечивает требуемого быстродействия. Попытки повысить быстродействие за счет увеличения скорости сканирования приводят к снижению эффективной чувствительности ОЭС, что препятствует их использованию в условиях низкой освещенности [1-5].
- 7. Одним из путей радикального повышения быстродействия является отказ от сканирования пространства и переход к, так называемым, ПОЭС «смотрящего» типа. В смотрящих системах каждый фоточувствительный элемент (пиксель) матричного фотоприемника постоянно «осматривает» один и тот же (фрагмент) элемент пространства, совокупности пикселей матричного приемника постоянно осматривают выделенный ему сектор (зону) пространства. Такие ОЭС позволяют осуществлять круговой обзор и обладают преимуществом случаях, когда необходимо бесспорным В тех возможного быстродействия, обеспечить сочетание максимально дальности и чувствительности.

Смотрящие ОЭС можно, в свою очередь, разделить на две подгруппы - одноканальные и многоканальные. К одноканальным относятся устройства, использующие один матричный приемник (датчик) изображения. В настоящее время существует большое разнообразие одноканальных ОЭС. В них оптическое звено ОЭС представляет собой специальный панорамный объектив кругового обзора. Это либо зеркальные объективы со специальными отражающими поверхностями сложной формы (профиля), либо зеркально линзовые объективы кругового обзора, либо оптические панорамные блоки, специальные оптические насадки и т.д. [6-8]. В качестве примера на рис.1 представлена схема и ход лучей оптического панорамного блока (ОПБ), разработанного в «НИУ «МЭИ». Такое устройство позволяет наблюдать окружающую обстановку в азимутальном угловом поле 3600 и с углом места до 30 - 400. При этом нижняя граница угла места может иметь отрицательные значения, т.е. возможен обзор ниже горизонтальной плоскости. Последнее обстоятельство представляет интерес, поскольку позволяет устанавливать устройство на возвышении. Отсутствие перемещений существенно механических повышает надежность, упрощает эксплуатацию и радикально снижает энергопотребление, что необходимо для обеспечения длительной автономной бесперебойной работы ПОЭС кругового обзора.

1. На рис.2 представлен внешний вид ОПБ с секцией переноса оптического изображения на фоточувствительную поверхность матричного фотоприемника.

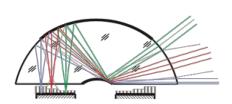


Рис 1. Схема оптического панорамного блока



Рис. 2. Внешний вид ОПБ с секцией переноса изображения

2. Пример изображения, формируемого ОПБ, представлен на рис.3.



Рис. 3. Изображение, формируемое ОПБ на фотоприемнике

При необходимости кольцевое изображение может быть программным путем трансформировано в плоское изображение. На рис.4. полное круговое изображение разбито на два секторных изображения (верхняя и нижняя части) с азимутальными углами по 1800 каждое. Такое представление окружающего пространства более удобно

для восприятия. Сетка угловых координат на изображении может быть привязана к координатам на местности, что позволяет определять направление на интересующий оператора объект.

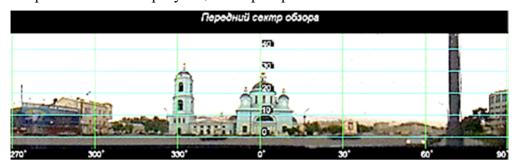




Рис. 4. Кольцевое изображение, развернутое на плоскость.

3. Простота конструкции панорамного датчика изображения, отсутствие механических перемещений (сканирования) делает их весьма надежными и практически не требующими обслуживания. Основным достоинством одноканальных панорамных систем является их относительно небольшие габариты и вес [9]. Принципиальным недостатком таких систем является проблема обеспечения однородного пространственного разрешения по всему полю обзора. Поэтому одноканальные ОЭС кругового обзора обычно используют в тех случаях, когда не требуется высокое угловое разрешение и допустимы искажения перспективы.

На рис.5 и 6 даны примеры схем построения системы из нескольких панорамных датчиков изображений. Зоны взаимного перекрытия полей обзора позволяют определять, например, координаты очагов пожара. В такой схеме не представляет труда определять не только координаты очагов пожара и оценивать площадь возгорания, но и получать информацию в реальном масштабе времени о динамике и векторе распространения процесса.

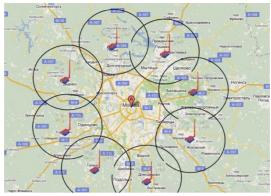


Рис. 5. Одна из схем расположения датчиков панорамного изображения



Рис. 6. Способ получения оперативной информации об очаге пожара

В многоканальных (многосекторных) системаругового обзора каждый канал отвечает за В многоканальных (многосекторных) системах кругового обзора каждый канал отвечает за свой сектор обзора, а совокупность секторов обеспечивает реализацию требуемых угловых полей обзора. В ПОЭС, построенной на базе совокупности идентичных матричных ТВ и ТПВ сенсоров, результаты цифровой обработки видеосигналов изображений отдельных секторов отображаются на мониторе единое целостное изображение осматриваемого как пространства. Процессорные средства ПОЭС обеспечивают возможность выбора и детального просмотра наиболее интересных фрагментов и деталей окружающей обстановки.

Многоканальный принцип построения оптического звена ОЭС позволяет реализовать одновременно высокое однородное угловое пространственное разрешение по всему полю обзора и высокую чувствительность при сохранении скорости (частоты) обновления получаемых изображений окружающего пространства. При этом на электронную часть многоканальной ОЭС возлагается решение задач

обработки получаемых данных со скоростью, обеспечивающей обнаружение всей совокупности вновь возникающих объектов и предметов, попадающих в поле зрения, а так же их автоматическое сопровождение и непрерывную выдачу в реальном масштабе времени необходимой информации об окружающей обстановке.

На рис.7.представлен пример простейшей схемы построения восьмиканальной ПОЭС кругового обзора типа «ромашка». Недостатком такой схемы является наличие областей перекрытия между смежными секторами и существование «слепых» областей в ближней зоне. Взаимное перекрытие смежных полей приводит к появлению эффекта параллакса, препятствующего адекватному отображению информации об окружающей обстановке и, в частности, однозначному определению азимутальных угловых координат квазиточечных объектов.

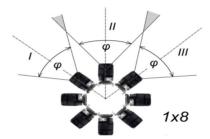


Рис. 7. Пример простейшей схемы построения восьмисекторной ПОЭС

Во многих случаях наибольший интерес представляет беспараллаксная схема построения оптического звена ПОЭС. На рис.8 представлен внешний вид оптического звена беспараллаксной 10 — канальной ПОЭС, включающей в себя десять ТВ камер. Здесь система поворотных зеркал обеспечивает «сведение» выходных зрачков всех объективов в единый виртуальный центр.



Рис. 8. Внешний вид оптического звена 10 канальной беспараллаксной ПОЭС

этому обеспечивается беспараллаксный Благодаря окружающего пространства и исчезают «слепые» зоны. Важной особенностью такой схемы построения оптического звена является возможность реализовать однородное по всему полю обзора угловое пространственное разрешение и уменьшить габариты оптического звена по сравнению со схемой типа «ромашка». Пространственное разрешение многоканальных ПОЭС кругового обзора определяется количеством ТВ (или ТПВ) камер и массивом фоточувствительных пикселей в каждом из каналов. Дополнительной особенностью такой беспараллаксной схемы является возможность совмещать в одном секторе оптическое звено ТВ [10,11]. Схема совмещенной спектрозональной каналов беспараллаксной ОЭС представлена на рис. 9. Отметим, что реализация спектрозональной ОЭС не вносит принципиально новых моментов, кроме требования идентичности угловых полей зрения объективов ТВ и ТПВ каналов.

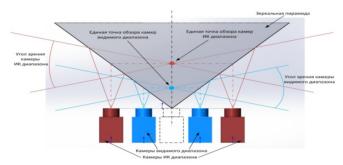


Рис. 9. Схема построения оптического звена спектрозональной ПОЭС

При необходимости удвоить значение угла места беспараллаксной ОЭС при сохранении неизменными параметров оптического звена можно использовать схему (рис.10), которая представляет собой сдвоенное беспараллаксное звено симметрично расположенных элементов.

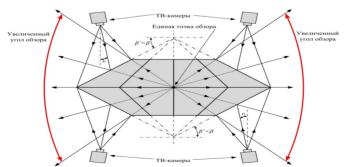


Рис. 10. Схема оптического звена беспараллаксной ОЭС, позволяющая удвоить значение угла места

Важнейшей характеристикой ПОЭС кругового обзора является угловое пространственное разрешение, которое определяет угловую точность указания координат малоразмерных объектов. Так, например, при использовании ТВ камер с массивом фоточувствительных пикселей 2500х2000 десятиканальная ПОЭС обеспечивает точность определения угловых координат не хуже одной угловой минуты.

Возможность реализации высокого быстродействия оптического звена определяется частотой обновления видеоинформации (кадровой частотой) используемых матричных сенсоров. Обновление видеоинформации через каждые 0,01 - 0.02 секунды обеспечивается уже при типичных значениях кадровых частот 100Гц и 50 Гц.

Средства обработки потоков видеоданных ПОЭС

Существенно более сложной задачей является реализация необходимой скорости обработки всей совокупности (видеосигналов), потока видеоданных, поступающих от ТВ, ТПВ камер. Основная требуемого быстродействия проблема реализации связана потенциальными возможностями существующих в настоящее время средств цифровой обработки видеоинформации. Многоканальность и высокое быстродействие неразрывно связаны со значительными информационными потоками, которые требуют применения высокоскоростных средств обработки видеосигналов. Так ежесекундный суммарный информационный поток видеоданных 10 канальной ПОЭС при кадровой частоте 100 Гц, 14 разрядной оцифровке сигналов изображений и размерности (формате) фоточувствительных матриц 2500х2000 пикселей приближается к гигабайту. Такие видеоданных близки к предельным значениям, которые сегодня способны обрабатывать в реальном масштабе времени лишь мощные вычислительные комплексы.

Поэтому наиболее перспективным является путь независимой обработки видеоинформации в каждом из каналов ОЭС. Для ускорения процесса обработки внутри каждого канала используется глубокое (многократное) распараллеливание видеопотока параллельная И обработка видеоданных. В основу средств обработки были положены микросхемы с изменяемой архитектурой – программируемые логические интегральные схемы (ПЛИС) типа Stratix IV EP4SGX230. Каждая ПЛИС содержит свыше 200 тысяч логических элементов, встроенную память объемом более 17 Мегабит и свыше 1200 собственных блоков умножения форматом 18х18. Гибкая архитектура ПЛИС и встроенные модули фазовой подстройки частоты (ФАПЧ) позволяют формировать и принимать тактовые сигналы управления с частотами более 0.5 что обеспечивает необходимое быстродействие ОЭС. гигагерца,

Использование алгоритмов параллельной обработки видеоданных в ПЛИС такого уровня интеграции обеспечивает одновременный прием, предварительную обработку видеосигналов всех десяти каналов, формирование единого целостного изображения окружающего пространства и его отображение на мониторе. Для решения более сложных задач в модуле предусмотрены слоты (разъемы) расширения, к каждому из которых может быть подключен дополнительный вычислитель. Таким образом, удается расширить вычислительные возможности устройства обработки видеоданных. Подключение к слотам модуля дополнительных вычислителей на базе ПЛИС позволяет решать в реальном масштабе времени такие задачи, как селекция всей совокупности движущихся объектов, их одновременное корреляционное сопровождение, автоматическое определение их угловых координат и гибко управлять видеоинформацией, выводимой на экран монитора.

Многоканальные широкоугольные секторные ОЭС с высоким пространственным разрешением

Наряду с ОЭС кругового обзора во многих случаях представляют интерес многоканальные секторные ОЭС (СОЭС) смотрящего типа с высоким пространственным разрешением и угловыми полями 120° и 180°. Комбинация из трех и, соответственно, двух таких систем, позволяет реализовать круговой обзор. Однако в этом случае появляется возможность реализовать пространственное разнесение таких СОЭС. Разнесение в пространстве необходимо в тех случаях, когда в поле кругового обзора (из единого центра) попадают мешающие объекты, перекрывающие часть контролируемого пространства. Так две 180° СОЭС могут находиться, например, с разных сторон здания, тем не менее, они позволяют получить адекватную картину окружающего пространства. Одиночная 180° система представляет интерес, когда необходим контроль лишь полупространства,

Дополнительным преимуществом СОЭС является возможность упростить оптическое звено и получить результаты близкие к беспараллаксным устройствам. Для этого можно отказаться от поворотных зеркал и перейти к схеме пересекающихся в единой точке оптических осей объективов.

Варьируя число каналов и фокусное расстояние (угловое поле) объективов можно формировать устройства с требуемыми углами обзора. Например, реализация СОЭС из пяти камер обеспечивает результирующий угол обзора, близкий к 180° . Такие устройства можно рассматривать как однорядные матричные ТВ или ТПВ модули СОЭС размерностью 4x1, 5x1, соответственно. Эта конструкция позволяет

увеличить в 2 раза углы обзора и по вертикали, и по горизонтали при сохранении неизменными параметры и характеристики ТПВ-камер.

Модульно матричный принцип организации позволяет создавать СОЭС с требуемыми полями обзора. Нетрудно представить шестиканальную СОЭС размерностью 3x2, девятиканальную СОЭС размерностью 3x4, 4x4 и т. д. Такие устройства позволяют расширять углы зрения по двум угловым координатам пропорционально числу используемых камер.

Важно отметить, что модульный принцип построения многоканальных СОЭС позволяет создавать устройства, способные осматривать пространство, близкое к полусферическому. Такую ОЭС, например, можно построить на базе рассмотренных выше ТПВ камер, создав матричный модуль размерностью 5х5. При этом удается обеспечить однородное угловое пространственное разрешение и чувствительность по всему полю обзора.

Модульно матричный принцип построения СОЭС можно рассматривать как современный аналог фасеточной организации зрительных систем многих представителей животного мира и насекомых. Фасеточные зрительные системы обеспечивают наивысшую скорость реакции на изменение окружающей обстановки, что обеспечивает своевременное обнаружение опасности, следовательно, и выживаемость.

Заключение

Рассмотрены принципы и схемы построения панорамных ОЭС кругового и секторного обзора, обладающих высоким быстродействием, однородным полю осматриваемого пространства VГЛОВЫМ по разрешением, чувствительностью, позволяет обеспечить И что круглосуточный мониторинг и анализ оперативной обстановки, как на открытой местности в окрестностях населенных пунктов, городов и критически значимых объектов, так и внутри помещений. Такие ОЭС могут также устанавливаться на средства мобильного контроля.

Список использованных источников

- 1. «Филин» Тепловизионный локатор кругового обзора. Каталог компании ЗАО «ЭЛВИС-HeoTek». http://elvees.ru/home/index.php?id=34.
- 2. Белоконев В.М., Итигин А.М.-Ш., Прудников Н.В., Шлишевский В.Б. Концепция построения оптико-электронной системы автоматического определения координат целей. Изв. ВУЗов Приборостроение т.46 №3 2003г. с.64-66.

- 3. Бодров В.Н., Прудников Н.В. Анализ и перспективы построения нового поколения всесуточных телевизионных оптико-электронных устройств. Журнал «Оборонная техника» №7/8 2004г. с.70-76.
- 4. Бодров В.Н., Паршиков Б.Ю., Прудников Н.В. Несканирующие ОЭС кругового и секторного обзора для высокоэффективного противодействия малоразмерным воздушным целям на малых и предельно малых высотах. Журнал «Оборонная техника» №10/11 2018г. с.45-55.
 - 5. FullView Cameras for US Navy. FullView Inc., 2006.
- 6. Григорьев А.А., Потапова М.В., Якушенкова Т.И. Новые принципы построения и конструкции оптических систем обзорнопанорамных оптико-электронных приборов// Сб. труд. Межд. научитехн.конф., посвященной 225-летию МИИГАиК, «Оптическое приборостроение». –М., 2004. –с. 20-25.
- 7. Григорьев А.А., Потапова М.В., Якушенкова Т.И. Конструкции однокомпонентных оптических панорамных блоков /Изв. вузов, Приборостроение. С.-Пб., 2004. –т. 47, №8. –с. 44-53.
- 8. Григорьев А.А., Потапова М.В., Якушенкова Т.И. Приемнооптическая система панорамного оптико-электронного прибора (варианты), патент РФ на изобретение № 2283506, 2004 г.
- 9. Бодров В. Н., Мартынов В. Н., Якушенкова Т. И., Прудников Н. В., Сигейкин Г. И. Панорамное оптико-электронное устройство кругового обзора//Материалы VII Научно-практической конференции//М.: Центр стратегических исследований МЧС РФ по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий. 2010, С. 131-134.
- 10. Бодров В.Н., Мельников Б.С., Князев А.М. Панорамная оптикоэлектронная система. Патент РФ на полезную модель RU 142 002 U1 Опубликовано 20.06.2014. Бюл.№17.
- 11. Бодров В.Н., Левун И.В., Прудников Н.В. Многоканальная спектрозональная ОЭС кругового обзора с высоким пространственным разрешением и быстродействием. Журнал «Оборонная техника» №8 2015г. с.83-95.
- 12. Н.В. Прудников. В.Б. Шлишевский. Панорамные оптикоэлектронные устройства кругового и секторного обзора. Журнал «Вестник СГУГиТ» Вып.1(33) 2016г.с.148-161.

ОТОБРАЖЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИССЛЕДУЕМОГО ОБЪЕКТА И ПАРАМЕТРОВ ИНФОРМАЦИОННЫХ СИГНАЛОВ В РЕЛЬЕФЕ ПОВЕРХНОСТИ ТЕЛА НЕОПРЕДЕЛЁННОСТИ

И.Н. Абросимов, В.В. Кузнецов, В.К. Иванов

ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет», проспект Вернадского, д.78, 119454, Москва, Россия

В работе рассмотрены области применения, метрологические методов обработки возможности состояние развития информационных сигналов в локационной технике. Основное внимание уделено методам обработки простых и сложных сигналов, которые необходимы при решении измерительных задач, связанных с учётом принципов неопределённости. Показаны примеры исследования волновых полей или сложных сигналов в реальном времени при проецировании их пространственного распределения предметную в плоскость оптического анализатора.

Ключевые слова: рельеф, тело неопределённости, дальность, частота, разрешающая способность, сигнал сжатия

Дистанционное измерение различных объектов, расположенных в воздушных и водных упругих средах, или в земной коре и космическом пространстве является основной задачей современной локационной техники [1-3]. Такими объектами могут быть различные устройства гражданского и оборонного назначения, а также скопление микрочастиц с нейтральными или ионизированными свойствами. Важными задачами локационной техники являются определение геометрических координат стационарных и подвижных объектов и измерение параметров их движения. Координаты показывают дальность и расположение объекта, а скорость и ускорение характеризуют его движение. Принцип работы локационных устройств основан излучении на приеме информационных локационных сигналов. Каналами распространения информационных сигналов могут быть воздушная и водная среды, а также космос и земная поверхность. Информационные сигналы транслируются в измерительных каналах с помощью электромагнитных и акустических колебаний.

Эти волны отличаются по физической природе и условиям распространения излучения в упругих средах, но формы

дифференциальных уравнений у них близки. К электромагнитным локационным относятся методы, используемые в радиотехнических и оптических устройствах. Им свойственна единая природа излучения, отображённая в сходстве аналитического описания электромагнитных волн оптического и радиотехнического диапазонов. Радиотехнические локационные системы имеют значительный опыт научно-технического развития и лучшие условия распространения электромагнитного излучения в атмосфере. Для оптических локаторов необходимо учитывать влияние турбулентности атмосферы и затухания в атмосфере. В то же время интенсивное развитие лазерной техники и методов оптоэлектронной обработки информации способствовало внедрению оптоэлектроники в различные локационные методы и самостоятельному развитию оптической локации.

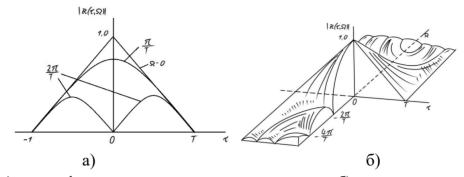
Дистанционное измерение координат объекта и параметров его сложной метрологической задачей, является неопределённости. ограничивающейся принципом неопределенности учитывается при одновременном измерении импульса и координаты, времени и энергии, и других пар физических величин. развития связанный практикой Многолетний опыт локации, одновременного измерения параметров координат движения, способствовал усилению роли принципа неопределённости [4]. Этот принцип трансформировался в поверхность тела неопределённости, объединив различные метрологические характеристики в единый рельефный сигнал. Этот сигнал может отображать дальность, скорость, ускорение, площадь объекта и другие параметры. Рельеф поверхности тела неопределённости зависит от применяемых типов информационных которые влияют на форму корреляционной функции огибающей, разрешающую способность и помехозащищённость.

Пример рельефа поверхности тела неопределенности для координат время — частота Доплера приведен на рисунке 1a, а диаграммы сигналов, отображающих время и частоту, на рисунке 1б.

Не менее сложный информационный рельеф должны иметь тела неопределённости для геофизических явлений, например, цунами, торнадо, грозовые разряды.

Рельеф поверхности неопределённости зависит от типов сигналов, которые можно разделить на простые и сложные. Сигналы различаются по форме, частоте, длительности и другим параметрам. Классификация частотно-временных типов сложных сигналов приведена в работе [5]. Сложные сигналы отличаются от простых величиной базы, представляющей собой произведение длительности на полосу частот. Информационная обработка простых и сложных сигналов может быть

выполнена различными алгоритмами, в том числе сжатием сигнала [6]. Операция сжатия сигнала может быть выполнена различными методами, например, ультразвуковыми и акустооптическими.



а) – рельеф поверхности тела неопределенности; б) – диаграммы сигналов, отображающих время и частоту

Рисунок 1 — Поверхность тела неопределенности и диаграммы структуры сигналов

На рисунке 2 приведены временные диаграммы устройств сжатия простого и сложного сигналов.

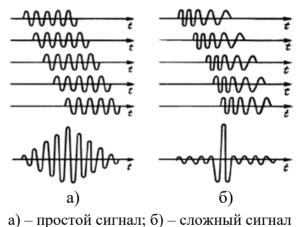


Рисунок 2 — Временные диаграммы в устройствах сжатия простого и сложного сигналов

Сравнение диаграмм обоих сигналов показывает, что простой сигнал (рисунок 2a) имеет пологую огибающую треугольного профиля. Сложный сигнал (рисунок 2б) характеризуется значительным градиентом изменения амплитуды огибающей и более высокой разрешающей способностью. Простой сигнал представляет радиоимпульс, заполненный фиксированной тактовой частотой. Он

может быть образован в результате амплитудной модуляции периодических колебаний видеоимпульсным сигналом.

Указанный сложный сигнал является импульсом с линейной частотной модуляцией (ЛЧМ). ЛЧМ сигнал представляет собой широкополосный сигнал с линейной девиацией частоты. Применение ЛЧМ сигнала приводит к укорочению импульса. Коэффициент укорочения (сжатия) радиоимпульса зависит от значения девиации частоты ЛЧМ сигнала. ЛЧМ сигнал характеризуется широким спектром колебаний. Он образован частотной модуляцией, аналитическая форма которой, описывается производящими тригонометрическими функциями следующего вида [7]:

$$\cos(X \sin \omega t) = J_0(X) + 2J_2(X) \cos 2\omega t + 2J_4(X) \cos 4\omega t + \dots$$
 (1)

$$\sin(X\cos\omega t) = 2J_1(X)\cos\omega t - 2J_3(X)\cos3\omega t + 2J_5(X)\cos5\omega t - \dots$$
 (2)

где J_0 — функция Бесселя первого рода нулевого порядка, $J_1, J_2 \dots J_k$ — функции Бесселя первого рода высших порядков.

Нормированные графики функций Бесселя представлены на рисунке 3.

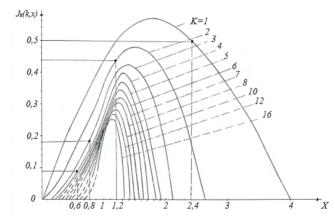


Рисунок 3 – Графики функций Бесселя первого рода нулевого и высших порядков

Спектральный состав частотно-модулированных сигналов согласно выражениям 1 и 2 и графиком на рисунке 3 имеет значительный уровень высших (боковых) гармоник, представляющих собой нелинейные искажения сигнала или клирфактор. Клирфактор, также, как и собственные шумы устройства и внешние помехи, является причиной снижения отношения сигнал — шум. Выражение для отношения сигнал — шум при наличии собственных шумов N_0 и внешних помех E_{Π} приведено в литературе [4] в следующем виде:

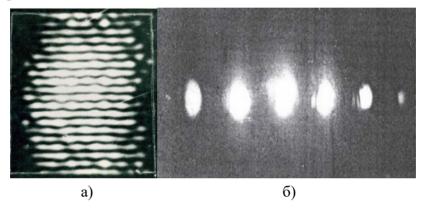
$$S/_{N} = \frac{2E}{N_0} \left(1 - \frac{E_{\rm II}}{E} \right),\tag{3}$$

где Е – уровень полезного сигнала.

Нелинейные искажения более опасны при использовании широкополосных сигналов. Узкополосная фильтрация позволяет уменьшить или устранить их влияние.

Аналитические выражения частотной модуляции подобны пространственно-временной модуляции оптических сигналов.

На рисунке 4а представлено изображение дифракционной решетки, образованной синусоидальным сигналом. На рисунке 4б изображено распределение дифракционных лучей, полученное на решетке при фиксированном значении частоты.



а) – изображение периодической решетки; б) – распределение дифрагированных лучей в режиме Рамана-Ната

Рисунок 4 – Изображение периодической структуры и картина дифракции

На вышеуказанных рисунках представлены результаты акустооптической модуляции в режиме Рамана-Ната. Модуляция осуществляется при нормальном падении на акустооптический элемент входного оптического луча, что приводит к угловому отклонению и частотному изменению дифрагированных лучей в строгом соответствии с параметрами падающего света. Изменение частоты акустических колебаний приводит к частотной девиации и угловому сканированию дифрагированных оптических лучей. В работе [8] были исследованы условия сжатия сигналов в режиме дифракции Рамана-Ната при использовании симметричного закона изменения ЛЧМ-импульса.

Лучшие возможности по сжатию импульса теоретически имеет режим дифракции Брэгга. Иллюстрация данного режима приведена на рисунке 5.

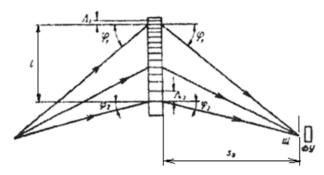
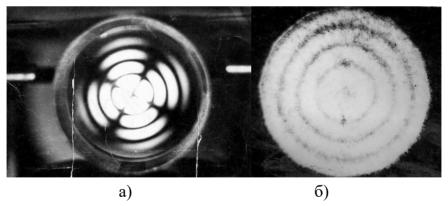


Рисунок 5 — Дифракция Брэгга по сжатию оптического сигнала при использовании несимметричного закона изменения ЛЧМ-импульса

Один из первых опытов по сжатию ЛЧМ-сигналов был опубликован в работе [9].

Из вышерассмотренного видно, частотная модуляция ЧТО временных сигналов И оптическая модуляция пространственновременных сигналов описываются идентичными производящими тригонометрическими функциями. Модулирующие сигналы в обоих случаях отображаются периодическими функциями, для которых характерна кратность высших гармоник относительно основной. Это веская причина нелинейных искажений.

Лучшее соотношение основной и высших гармоник имеют сигналы с цилиндрическим пространственным распределением. На рисунке 6 приведены изображения пространственных распределений линейно- и циркулярно-модулированных акустооптических сигналов.



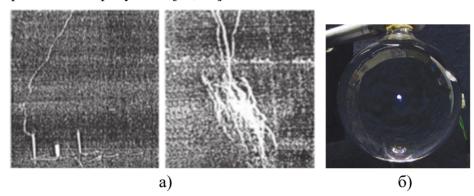
а) – пространственное распределение линейно-модулированных акустооптических сигналов; б) – пространственное распределение циркулярно-модулированных акустооптических сигналов

Рисунок 6 – Пространственное распределение модулированного излучения с линейной и круговой поляризацией

Измерение спектрального состава модулированных сигналов с цилиндрическим распределением показало, что они имеют значительно (на порядок) меньший уровень нелинейных искажений [10]. Этими сигналами может осуществляться амплитудная модуляция и модуляция волнового фронта второго порядка, то есть девиация фокуса вдоль оси распространения оптического луча. Это вариант операции пространственного сжатия модулированного оптического луча.

Исследование спектров модулированных оптических сигналов с периодическим и цилиндрическим распределениями проводилось на оптическом анализаторе.

Интерес представляет исследование плазменных скоплений микрочастиц в воздушной и водной средах. Примеры таких скоплений приведены на рисунке 7 [11, 12].



а) – электрические разряды, образованные скоплением ионизированных микрочастиц воды в воздухе; б) – сонолюминецентное свечение, образованное скоплением ионизированных газовых (воздушных) частиц в жидкости

Рисунок 6 – Примеры ионизированных скоплений микрочастиц

На рисунке ба изображены траектории электрических разрядов, образованные ионизированными микрочастицами воды в области предполагаемого пробоя. Электрические разряды в обоих опытах создавались при одном значении плотности конвекционного тока, но с различной изоляцией зоны пробоя. На рисунке бб изображено сонолюминисцентное однопузырьковое свечение. Оно образуется в результате ультразвукового возбуждения жидкости, содержащей растворенный воздух или газ. Ультразвуковая ионизация воздушногазовой составляющей в жидкости является причиной свечения.

Указанные плазменные образования являются нестационарными источниками электромагнитных и акустических сигналов со сложным спектральным составом. Для плазменных образований в отличие от

упругих сред неизвестны значения волновых сопротивлений для электромагнитного и акустического излучений. Отношениями волновых сопротивлений упругих сред определяются коэффициенты отражения и поглощения материалов. Поэтому локационные методы зондирования таких плазменных образований будут способствовать изучению их физических свойств.

Изучение и использование нейтральных и ионизированных микрочастиц или аэрозолей имеет многолетнюю историю. Работы Фарадея, Милликена, Бора и других способствовали изучению свойств частиц. Ионизированные микрочастицы элементарных использовать для преобразования электромагнитных сигналов [13]. применения находят природные Практические ионизированных микрочастиц. Примером может служить использование ионизированных слоёв атмосферы для тропосферной связи. Изучение коллективных свойств микрочастиц позволило выявить у них новые свойства, получившие название эмерджентности. Локационные методы измерения параметров микрочастиц могут способствовать изучению их свойств.

Список использованных источников

- 1. Лебедько Е.Г. Системы импульсной оптической локации: уч. пособие. – СПб.: «Лань», 2014. - 368 с.
- 2. Козинцев В.И., Белов М.Л., Орлов В.М., Городничев В.А., Стрелков Б.В.; под ред. Рождествина В.Н. Основы импульсной лазерной локации. М.: изд. «МГТУ им. Н.Э. Баумана», 2016. 512 с.
- 3. Головков В.А., Потапова Н.И., Руденко П.Н., Страдов Б.Г., Телятников С.В. Приёмное устройство прецизионного импульсного лазерного дальномера // Известия вузов России. Радиоэлектроника. Том 23, №2. -2020. -C.73-81.
- 4. Варакин Л.Е. Теория сложных сигналов. М.: «Сов. радио», 1970. 376 с.
- 5. Гантмахер В.Е., Быстров Н.Е., Чеботарёв А.В. Шумоподобные сигналы. Анализ, синтез, обработка. СПб.: «Наука и техника», 2005.-400 с.
- 6. Абросимов И.Н., Кузнецов В.В., Щербакова С.Н., Лычагин М.А. Оптимизация модуляции сигналов в результате пространственного согласования // Инновационные технологии в электронике и приборостроении: сборник докладов Российской научно-технической конференции с международным участием Физико-технологического института РТУ МИРЭА. Москва, 2020. С. 189-194.

- 7. Абромовиц М., Стиган И. Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и математическими таблицами. Перевод с англ. М.: «Наука», 1979. 832 с.
- 8. Абросимов И.Н., Кузнецов В.В., Лычагин М.А. Алгоритмы сжатия сигналов в оптических локационных устройствах // Оптические технологии, материалы и системы: сборник докладов Международной научно-технической конференции ("Оптотех-2021"). Москва, 16-17 декабря 2021. С. 285-292.
- 9. Макмагон. Широкополосное сжатие импульсов при рассеянии Мандельштама Бриллюэна под углом Брэгга. ТИИЭР. Том 55, №9. 1967.
- 10. Абросимов И.Н., Кузнецов В.В., Осинцев О.Н. Анализ параметров электромагнитного излучения, модулированного сигналами с периодическим и цилиндрическим пространственными распределениями // Информатика в технологии. Информационные технологии в промышленности и информатике: сборник научных трудов Международной научно-технической конференции ("МНТК ФТИ-2017"). Под редакцией Булатова М.Ф. 2017. С. 641-643.
- 11. Абросимов И.Н., Абросимов Н.И., Макальский Л.М., Фокин Т.Ю. Технологии атмосферной электродинамики на основе ионизированных дисперсных сред // Российский химический журнал. 2020. Т. 64, №4. С. 88-92.
- 12. Козабаранов Р.В., Борисенок В.А., Диденкулов И.Н., Буркацкий А.С., Егоров А.С., Литвинов Д.А., Чернов В.В. Пъезокерамический резонатор для исследования сонолюминесценции // Акустический журнал. 2020. Т. 66, №3. С. 278-283.
- 13. Abrosimov N.I., Bashkatov I.P. Investigation of the charged aerosol clustering in the transit space // International aerosol symposium. Russian Aerosol Society. Moscow, 21-25 march 1994. C. 94.

МЕТОД СОПОСТАВЛЕНИЯ ИЗОБРАЖЕНИЙ НА ОСНОВЕ АЛГОРИТМА SIFT

С.Д. Корнильев, Ф.Н. Бузылев, С.Н. Щербакова

ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет», проспект Вернадского, д.78, 119454, Москва, Россия

Введение

В данной статье рассмотрен алгоритм сопоставления изображений с помощью алгоритма SIFT для проведения анализа, полученных изображений.

Можно сравнивать изображения и выделять объекты на них визуально, на интуитивном уровне. Однако для машины изображение — это всего лишь набор данных.

Существует определенный метод сравнения изображений, основанный на сравнении знаний об изображениях в целом. В целом это выглядит так: для каждой точки фигуры вычисляется значение определенной функции, на основе этих значений фигуре может быть присвоена определенная характеристика, затем задача сравнения фигуры сводится к задаче сравнения таких характеристик. Этот метод настолько же эффективен, насколько и прост, и практически приемлем только в идеальных ситуациях. Причин этому несколько: появление новых объектов на снимке, наложение одних объектов на другие, шум, масштабирование, положение объектов на снимке, положение камеры в трехмерном пространстве, освещение, аффинное преобразование и т.д. Особенности этого метода обусловлены его основной идеей, т.е. тем фактом, что каждая точка изображения вносит свой вклад в характеристики.

Поиск соответствия на изображении является одной из основных задач машинного зрения, основанной на идентификации и сравнении точечных свойств изображения. Без этого невозможно распознавать объекты и восстанавливать трехмерную структуру [1].

Конечной целью распознавания сцен является процесс генерации дескрипторов для объектов сцены. Дескриптор (вектор свойств) — это набор числовых параметров, которые описывают свойства изображения, такие как цвет, текстура и т.д. Характеристический вектор приобретает значение в пространстве элементов. Если шкалы расположены в таком пространстве, то изображения можно сравнивать друг с другом, вычисляя расстояние между соответствующими векторами.

Существует два основных подхода к поиску сходства изображений:

- поиск по глобальным дескрипторам;
- поиск по локальным дескрипторам.

Файловые дескрипторы формируют модели изображений (фрагменты запросов), которые затем используются для сравнения изображений. Решение о том, является ли сравниваемое изображение нечетким дубликатом или нет, принимается на основе анализа набора дескрипторов изображения - модели изображения. Общая схема алгоритма вычисления дескрипторов представлена на рисунке 1.



Рисунок 1 - Общая схема алгоритма вычисления дескрипторов

Для каждой характерной точки определяется форма и размер фрагмента, в соответствии с которыми вычисляется дескриптор. В простейшем случае дескрипторы вычисляются в циклической среде. Их радиус либо заранее определен (обычно пропорционален размеру изображения), динамически либо вычисляется ДЛЯ каждой интересующей точки, например, как значение, которое максимизирует функцию определенной информации, вычисленной из фрагмента изображения. В случае небольших боковых деформаций дескрипторы вычисляются точно по круговой площади характерной точки. В случае больших угловых искажений разные элементы изображения могут попадать в круговое окружение из одной и той же точки на паре изображений.

Дескриптор SIFT

Алгоритм преобразования масштабно-инвариантных функций (SIFT) был разработан Дэвидом Лоу в 1999 году. Он позволяет сравнивать изображения, которые подверглись таким преобразованиям, как масштабирование, перемещение объектов на сцене, поворот камеры или объектов. Алгоритм работает с черно-белыми изображениями.

Алгоритм SIFT довольно популярен и часто используется, поэтому существует несколько его реализаций. Реализация алгоритма SIFT

включена в библиотеки компьютерного зрения, такие как VLFeat и OpenCV. Однако они содержат версии алгоритма с различными модификациями.

Основным моментом в поиске одного пикселя является построение разностной пирамиды Гаусса, как показано на рисунке 2.

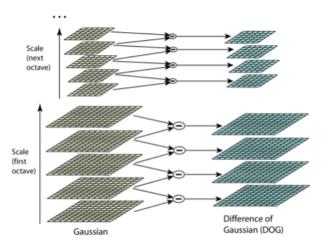


Рисунок 2 - Иллюстрация процесса построения пирамиды гауссиана

После того, как пирамида отличий построена, необходимо найти специальный список точек-кандидатов (ключей). Для этого нужно сравнить точку с 26 соседями: 8 точек на ее уровне в пирамиде Гаусса и 9 точек на уровне предыдущей и последующих пирамид. Если баллы являются минимальными или максимальными, они будут включены в список баллов кандидата, как показано на рисунке 3.

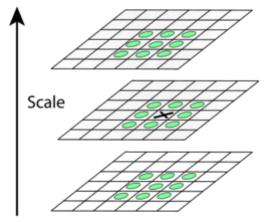


Рисунок 3 - Положение точки предполагаемого экстремума

Далее нужно уточнить крайнюю позицию. Это делается с использованием многочлена Тейлора второго порядка, взятого в вычисленной крайней точке. В итоге получим смещение точки вычисленного экстремума.

Далее идет процесс фильтрации особых точек. На этом этапе алгоритма те точки, которые имеют низкий контраст по сравнению с соседними точками или сосредоточены на границах объектов, удаляются из списка специальных точек. Для каждой точки рассматривается некоторая специальная функция, в соответствии со значением которой принимается решение о том, следует ли отбрасывать точку.

Прежде всего, учитывается значение функции D(Z), и если оно мало, то такая точка отбрасывается. Эта проверка отсеивает точки с низким уровнем контраста. Далее необходимо отфильтровать точки, лежащие на границе объектов.

Для каждой ключевой точки вычисляется особое значение - направление ключевой точки. Это необходимо для того, чтобы алгоритм оставался постоянным по отношению к вращению объекта. Направление ключевой точки — это угол от интервала. Вектор точки может иметь несколько направлений. Для расчета направления берется несколько соседних точек и вычисляются их градиенты. В качестве соседей чаще всего берется квадрат (окно) 5х5, центр которого является выбранной ключевой точкой. Для каждой точки вычисляются ее градиент и направление градиента.

Окончательное направление ключевой точки определяется по гистограмме направлений ключевых точек окна. Гистограмма имеет 36 компонентов, равномерно покрывающих весь 360-градусный интервал.

На последнем этапе алгоритма вычисляется значение дескриптора. Перед вычислением дескрипторов учитывается, сколько точек вокруг ключа будет учтено (чаще всего учитывается 16 точек), как показано на рисунке 4. Кроме того, для каждой точки создается гистограмма, аналогичная гистограмме ориентации ключевой точки, но с меньшим количеством компонентов (8 компонентов вместо 36). Затем генерируется вектор из 128 (16 гистограмм с восемью компонентами) чисел. Этот вектор является дескриптором Sift [4].

Поскольку дескрипторы представляют собой большие массивы, а для изображений создается несколько сотен или тысяч дескрипторов, для хранения и обработки дескрипторов требуются специальные алгоритмы и структуры данных.

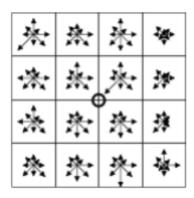


Рисунок 4 - Ключевая точка с гистограммами 16 точек

Алгоритм поиска ближайшего соседа используется в качестве алгоритма поиска ближайшего дескриптора. Дескриптор "близость" означает евклидово расстояние между двумя дескрипторами.

Преимущества и недостатки метода SIFT

Преимущество дескриптора SIFT заключается в том, что он инвариантен относительно следующих аффинных преобразований: масштабирования, перемещения изображения объекта в сцене, поворота объекта или камеры.

Одним из недостатков этого метода является тот факт, что он обладает высокой вычислительной сложностью: например, обработка изображений 1440х900 (с использованием разработанной реализации алгоритма SIFT) не может быть выполнена в режиме реального времени на обычном компьютере [5].

Некоторые из его важных пунктов и дескрипторов будут удалены в результате фильтрации. Это может повлиять на дальнейшие решения проблем с сопоставлением изображений. Кроме того, этот метод не работает корректно в условиях сильно различающегося освещения (например, днем и ночью) или изображение имеет фрактальную или подобную структуру (например, кирпичная стена).

Программное приложение для реализации метода SIFT

Дескрипторами могут быть любые объекты, но обычно представляют некоторую информацию о близости ключевых точек. Такой выбор сделан по нескольким причинам: небольшая область менее подвержена эффектам искажения, некоторые изменения (изменение положения объектов на картинке, смена сцены, наложение одного объекта на другой, поворот) могут вообще не повлиять на дескриптор.

В методах просеивания дескрипторы являются векторами. Как и направление ключевой точки, дескрипторы вычисляются в степени

Гаусса, ближайшей к ключевой точке, и на основе перехода в любом окне ключевой точки, как показано на рисунке 5. Перед вычислением дескрипторов это окно поворачивается на угол направления ключевой точки, таким образом достигается инвариант поворота.

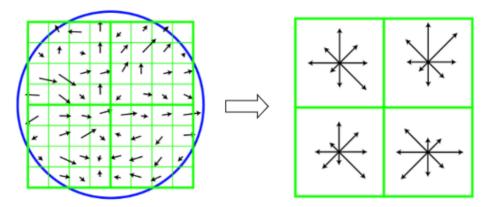


Рисунок 5 - Часть изображения и полученный на её основе дескриптор

Пиксели на изображении слева взяты из окна квадратного дескриптора, которое, в свою очередь, разделено на четыре равные части. Стрелка в центре каждого пикселя указывает на градиент этого пикселя. Центр этого окна находится между пикселями. Он должен быть выбран как можно ближе к точным координатам ключевой точки. Круг обозначает сверточное окно с гауссовым ядром (аналогично окну для вычисления ключевых точек). Справа схематическое изображение одноточечного дескриптора 2х2х8. Первые две цифры в значении размера представляют количество областей по горизонтали и вертикали.

Каждому градиенту в окне манипулятора могут быть назначены три допустимые координаты (x, y, n), где x - расстояние по горизонтали до градиента, y - расстояние по вертикали, n - расстояние до направления градиента на гистограмме (имеется в виду соответствующая гистограмма дескрипторов, которые внесли свой вклад в этот градиент). Отправной точкой является нижний левый угол окна дескриптора и начальное значение гистограммы.

Результирующий дескриптор нормализуется, затем все его компоненты со значением больше 0,2 сокращаются до 0,2, после чего дескриптор снова нормализуется.

Алгоритм SIFT разделен на 5 частей:

- 1) Построение пирамиды Гаусса. Этот шаг гарантирует согласованность масштабирования.
 - 2) Определение крайностей.
 - 3) Уточнение особых точек.

- 4) Определение ориентации особых точек (обеспечивается инвариантность к вращению).
- 5) Построение дескрипторов (обеспечивается согласованность освещения, шумов, смены положения камеры).

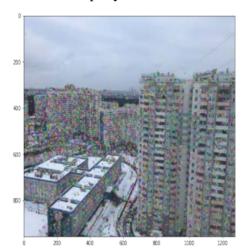
Первый шаг алгоритма SIFT создает масштабируемое пространство изображений — набор изображений, сглаженных фильтром Гаусса.

На их основе строится гауссова разность — попиксельное чтение изображения в одной октаве с разными коэффициентами размытия. Октава -изображение в одном масштабе, размытое фильтром Гаусса (4 изображения в одной октаве). Этот шаг гарантирует согласованность масштабирования. Затем определяются экстремумы и записываются в список потенциальных особых точек.

Далее уточняются особые точки, состоящие из двух компонент:

- 1) малоконтрастные точки исключаются путем вычисления экстремума гауссовой разности. Разность Гаусса расширяется полиномом Тейлора второго порядка в точке вычисленного экстремума;
- 2) исключаются граничные точки (точки с большим локальным изгибом вдоль границы и малым в перпендикулярном направлении).

Далее выводятся ключевые точки на тестовых изображениях, как показано на рисунке 6.



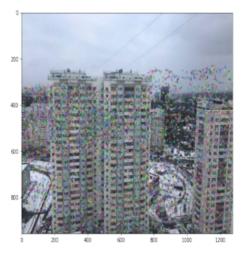


Рисунок 6 - Изображение всех ключевые точки на тестовых изображениях

Далее сравниваются полученные ключевые точки и соединяются линиями, как показано на рисунке 7.



Рисунок 7 - Изображение соединенных похожих ключевых точек

После отфильтровываются псевдопохожие ключевые точки и оставляются только уникальные и похожие, как показано на рисунке 8.



Рисунок 8 - Изображение уникальных и похожих ключевых точек

На последнем этапе работы алгоритма второе изображение соединяется с первым, используя уникальные и похожие точки, как показано на рисунке 9.



Рисунок 9 - Изображение работы алгоритма

Вывод по результатам работы алгоритма

На итоговом изображении видим результат работы алгоритма. Алгоритм показывает хорошее качество соединения изображений, не искажая итоговое изображение.

Список использованных источников

- 1. Мясников, В.В. Модельно-ориентированный дескриптор поля градиента как удобный аппарат распознавания и анализа цифровых изображений / В.В. Мясников //Компьютерная оптика. 2018. Т. 36, № 4. С. 596-604.
- 2. Макаров, А.О. Быстрые алгоритмы вычисления признаков на цифровых изображениях / А.О. Макаров, В.В. Старовойтов. Минск: ОИПИ, 2019.-39 с.
- 3. Мясников, В.В. Описание изображений с использованием модельноориентированных дескрипторов / В.В. Мясников // Компьютерная оптика. -2017. Т. 41, № 6. С. 888-896. DOI: 10.18287/2412-6179-2017-41-6-888-896.
- 4. Веричев, А.В. Обучаемый детектор особых точек изображения / А.В. Веричев // Сборник трудов III международной конференции и молодежной школы «Информационные технологии и нанотехнологии». 2017. С. 670-675.
- 5. Конушин А.С. Слежение за точечными особенностями сцены (Point feature tracking) // Компьютерная графика и мультимедиа. 2017.
- 6. Хуан Л., Гвун О. Сравнение SIFT, PCA-SIFT и SURF // Международный журнал обработки изображений (IJIP). 2019. Том 9. № 14. С. 143-152.
- 7. Хартли Р.И., Зиссерман А. Геометрия множественного представления в компьютерном зрении. 4-е изд. Кембридж: Издательство Кембриджского университета, 2017. 672 с.
- 8. П. Дж. Эндарионо, «Проектирование Robot Vision с использованием OpenCV», 2015, с. 18.

ПРОГРАММНО-АППАРАТНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ АВТОМОБИЛЬНЫХ НОМЕРОВ

Д.Г. Прадун, Ф.Н. Бузылев, С.Н. Щербакова

ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет», проспект Вернадского, д. 78, 119454, Москва, Россия

Сегодня на дорогах мира насчитывается около полумиллиарда автомобилей. Они все имеют уникальный регистрационный номер в качестве главного опознавательного признака. Регистрационный номер транспортного средства — это, по сути, идентификационный номер, который предоставляет законное право участвовать в дорожном движении.

Проблема идентификации транспортного средства регистрационному номерному знаку является важным моментом мониторинга и обеспечения безопасности движения на дорогах. Средства, способные решить эту проблему, пользуются спросом в самых Примерами областях. ΜΟΓΥΤ быть автотранспортные предприятия, автостоянки, гаражно-строительные кооперативы, автозаправочные станции, контрольно-пропускные пункты территории объекта и т.д.

Проблема автоматического распознавания регистрационных номеров на видео и цифровых изображениях решена уже многими исследователями, но всё ещё актуальна из-за отсутствия в достаточной степени для многих прикладных программно-аппаратных систем эффективности решения задач распознавания.

Данную задачу можно разделить на две подзадачи:

- 1) поиск автомобильного номера;
- 2) распознавание символов на нём.
- В большинстве случаев распознавание происходит в три этапа:
- 1) предобработка изображения;
- 2) разделение изображения на несколько сегментов;
- 3) распознавание символов.

Предобработка цифрового изображения включает в себя поиск и выделение автомобильного номера и обработку специальными фильтрами для того, чтобы улучшить качество. С помощью разделения изображения на несколько сегментов выделяются символы, а затем происходит их распознавание тем или иным методом.

Алгоритмы поиска и распознавания автомобильных номеров должны быть устойчивыми к искажениям цифровых изображений, которые могут быть вызваны: разной скоростью движения автомобилей, расположением камеры относительно номера транспортного средства, дефектами и повреждениями автомобильного номера, изменениями внешнего освещения и т.п.

Системы распознавания номерных знаков (LPR)

Когда идёт речь об автоматической системе распознавания номерных знаков (LPR), под ней подразумевается программный программно-аппаратное обеспечение, комплекс или алгоритмы автоматического распознавания реализовывают государственных регистрационных знаков (ГРЗ) ДЛЯ записи регистрации событий, связанных с передвижением автотранспортных средств, то есть для автоматизации ввода данных и дальнейшей обработки. Фактически, система LPR — это устройство, которое фиксирует проезд автотранспортного средства, считывает ГРЗ и передаёт его в систему обработки данных.

Распознавание номерного знака автомобиля, несмотря на его кажущуюся простоту, является комплексной задачей. На эффективность полученного результата влияют множество факторов: программное обеспечение, качество видеокамеры, освещение, каналы передачи видео, компьютерные технологии, правильная установка оборудования, а также настройки аппаратного и программного обеспечения.

Сегодня существует довольно много LPR систем с разными уровнями качества идентификации, быстродействия и набором предоставляемых дополнительных функций. Такие средства с высокой скоростью и точностью распознавания обычно стоят неприлично много денег. Высокие цены не позволяют осуществлять их массовое внедрение.

Такими системами уже пользуются в различных сферах леятельности, в том числе:

- полиция для пресечения и расследования дорожнотранспортных происшествий;
- налоговая служба и агентство по борьбе с организованной преступностью для проведения расследований;
- местные органы власти для охраны правопорядка и мониторинга ситуаций;
- служба лицензирования и регистрации автомобилей и управления автомобильными дорогами для мониторинга автомобилей и автомагистралей;

• специальные структуры — для обеспечения безопасности, сбора платежей и контроля доступа к авторемонтным мастерским, парковочным местам и т.д.

В России изо дня в день на дороги выезжают несколько миллионов людей на автомобилях. Для идентификации автотранспортные средства оснащены передними и задними ГРЗ, размеры и расположение которых регулируются с помощью «ГОСТ Р 50577-2018. Национальный стандарт Российской Федерации. Знаки государственные регистрационные транспортных средств. Типы и основные размеры. Технические требования» [1].

Современные системы LPR используются для ряда задач:

- ограничение доступа;
- регулирование платного доступа для проезда автомобилей;
- управление транспортными потоками;
- управление временем пребывания автомобиля на определённой территории;
 - регистрация автотранспортного средства;
- отслеживание автотранспортных средств, которые внесены в список наблюдения.

Самой важной частью любой LPR системы являются алгоритмы распознавания, используемые в ней. Параметры таких систем определяются наличием значительного опыта работы у разработчиков и их квалификацией. Эти характеристики включают в себя [2]:

- скорость обработки;
- вероятность распознавания;
- возможность распознавания различных типов ГРЗ;
- возможность работы с изображениями разного качества.

Распознавание ГРЗ – это нестандартная задача в сфере технического зрения и искусственного интеллекта. Алгоритмы, которые используются для локализации и распознавания автомобильного номера, по большей части, являются коммерческой тайной и, разумеется, не публикуются. Только небольшое количество компаний называют свои типы и публикуют последовательности действий.

В настоящее время существует огромное количество видов автомобильных номерных знаков, которые различаются:

- размерами символов и используемыми шрифтами;
- количеством строк на номерной пластине;
- цветом фона и цветом символов;
- отсутствием или наличием кода обозначения определённого региона или специальной отметки и т.д.

Учёт этих нюансов в номерных знаках даёт большое преимущество разработчикам **LPR** которые пользуются тем систем, этой дополнительной информацией в логике своих алгоритмов распознавания Информация об автомобильном номерном Γ31. знаке может значительной вероятность степени увеличить правильного распознавания при одновременном снижении требований к качеству алгоритмов извлечения и распознавания каждых отдельных символов.

Система считывания автомобильных ГРЗ состоит из следующих модулей (рисунок 1):

- видеокамера;
- аппаратный модуль видеозахвата;
- база данных.



Рисунок 1 — Структурная схема системы считывания автомобильных номеров

С видеокамеры изображение подаётся на вход программного модуля локализации номера автотранспортного средства. Программный детектор находит автомобиль и определяет положение ГРЗ по специальному алгоритму. После этого выделенный номер распознается программным обеспечением распознавания текста.

База данных может иметь разную схему, в зависимости от задач, поставленных перед системой. Самыми важными задачами являются [4-5]:

- фиксирование номера, даты и времени появления автомобиля в обзоре камеры;
 - запись стоп-кадра или видео;
 - проверка номера на факт угона и т.п.

Большинство типов ГРЗ достаточно схожи между собой и имеют малозаметные отличия, из-за этого для повышения качества и минимизации ошибок при распознавании номеров лучше использовать

для каждого типа ГРЗ свой алгоритм, который будет специализирован только для распознавания конкретного типа. В данной статье будет рассматриваться распознавание автомобильного ГРЗ первого типа согласно действующему стандарту РФ (рисунок 2) [1]. Данный тип номеров устанавливается на большинство транспортных средств, именно поэтому распознавание данной группы номеров является важнейшей задачей.



Рисунок 2 — Регистрационный знак типа 1 с двухзначным и трехзначным кодами региона регистрации

Свёрточные нейронные сети (CNN)

Для того, чтобы обучить модель различать латинские буквы и цифры, можно воспользоваться CNN. Выбор данной нейронной сети обусловлен тем, что на данный момент эта нейронная сеть обладает одним из лучших алгоритмов распознавания и классификации изображений. По сравнению с полносвязной нейронной сетью, она имеет гораздо меньше настраиваемых весов. Главной особенностью CNN является «свёртка». Она одновременно способствует уменьшению количества содержащей информации в памяти, благодаря чему лучше справляется с изображениями высокого разрешения, и выделяет опорные признаки изображения, например, рёбра, грани или просто контуры. На последующем уровне обработки из этих граней и рёбер можно распознать повторяемые части текстур, которые в последствии могут сложиться в фрагменты цифрового изображения.

Выбор средств для написания алгоритма по распознаванию номеров

Для реализации данной системы распознавания номеров был предпочтён и выбран язык Python, потому что он имеет множество плюсов над другими языками программирования:

- простота;
- расширяемость;
- открытость;
- читабельность;
- удобство;
- большое количество библиотек и др.

Еще одним из несомненных плюсов является то, что программы на Python имеют высокую скорость выполнения, потому что его основные библиотеки написаны на языке С++ и выполнение определённых задач затрачивает меньше времени, чем на других языках высокого уровня. Данный язык программирования подходит для решения большого числа задач, например, для создания расширений и интеграции приложений, а также он применяется на всех популярных платформах.

Процесс решения задачи распознавания символов на автомобильном номере в общем виде может быть представлен в очерёдности шагов, показанных на рисунке 3.



Рисунок 3 — Общая схема решения задачи распознавания автомобильного номерного знака

Процесс создания программного приложения для распознавания автомобильных номеров состоит в проектировании структуры всех его компонент, которые будут функционально связаны между собой, способных реализовывать распознавание и вывод информации.

В ходе тестирования алгоритма, в него было загружено порядка 100 изображений с автомобилями, на 72 из которых были распознаны номера. Можно сделать вывод, что алгоритм работает, но не совсем идеально, так как ему могут препятствовать различные факторы, такие как: освещение, количество машин на изображении, нечитаемые номера.

Исходя из результатов делается вывод, что целесообразнее использовать данный алгоритм на разного типа КПП, например, на

границе переезда в другую страну, либо на тех же парковках в торговых и офисных центрах.

Программный продукт

Работа программного приложения заключается в реализации 3 основных этапов (рисунок 4):

- 1) импорт и экспорт данных;
- 2) распознавание автомобильного номера с выводом на экран;
- 3) вывод информации по распознанному номеру.



Рисунок 4 — Этапы работы программного приложения по распознаванию автомобильных номеров

Чтобы создать интерфейс программного приложения, можно воспользоваться библиотекой PyQt5. Из её достоинств можно отметить лёгкость и быстроту построения интерфейса. При помощи встроенных функций в ней можно создать интерфейс приложения так, как захочет разработчик.

Основные виджеты PyQt5, используемые в алгоритме:

- QPushButton кнопка переключателя (даёт компьютеру команду выполнить какое-либо действие);
- QLabel метка (используется для отображения текста или изображения).

Основные функции PyQt5, используемые в алгоритме:

- mainWindow.resize() задаёт фиксированный размер окна приложения;
 - setStyleSheet("background-color:") изменяет цвет фона;
 - setGeometry() устанавливает положение и размер;
 - font.setPointSize() задаёт размер шрифта;
 - font.setWeight() задаёт жирность шрифта.

Интерфейс приложения представлен на рисунке 5.



Рисунок 5 — Интерфейс программного приложения по распознаванию автомобильных номеров

Список использованных источников

- 1. «ГОСТ Р 50577-2018. Национальный стандарт Российской Федерации. Знаки государственные регистрационные транспортных средств. Типы и основные размеры. Технические требования». Введён 01.01.2019.
- 2. «Распознавание автомобильных номеров», 25 августа 2020 г. URL: https://videomir.pro/stati/raspoznavanie-avtomobilnyhnomerov/ (дата обращения: 10.02.2022, 10:00).
- 3. Воскресенский Е. Системы распознавания номеров автомобилей: программное обеспечение, оборудование, монтаж // Control Engineering Россия. 2017. № 3. С. 32–35.
- 4. Обухов А.В., Ляшева С.А., Шлеймович М.П. Методы автоматического распознавания автомобильных номеров // Вестник Чувашского университета. -2016. № 3. С. 201–208.
- 5. Волхонский В.В. «Особенности задач автоматизированного анализа видеоизображений. Распознавание номеров автомашин», 11 сентября 2019. URL: https://www.aktivsb.ru/statii/osobennosti_zadach_avtomatizirovannogo_analiza_videoizobrazheniy_raspoznavanie_nomerov_avtomashin.html (дата обращения: 11.02.2022, 10:00).

РЕКОНСТРУКЦИЯ ИЗОБРАЖЕНИЙ ПРИ ПОМОЩИ ГЕНЕТИЧЕСКИХ АЛГОРИТМОВ

Д.Г. Прадун, С.Д. Корнильев, Ф.Н. Бузылев

ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет», проспект Вернадского, д.78, 119454, Москва, Россия

24 ноября 1859 года знаменитый британский ученый Чарльз Дарвин опубликовал развернутое изложение об естественном отборе в его знаменитой книге «Происхождение видов путем естественного отбора, или Сохранение благоприятствуемых пород в борьбе за жизнь» (англ. "On the Origin of Spices by Means of Natural Selection, or the Preservation of Favored Races in the Struggle for Life"), которая считается основой в эволюционной биологии до сих пор.

Благодаря Дарвину был создан поразительный метод решения задач, который носит название «эволюционные вычисления». Основой для возникновения ГА считается модель биологической эволюции и методы случайного поиска, самые известные из них являются ГА. ГА – это некая группа поисковых алгоритмов, действие которых схоже с действиями эволюции в природе. Благодаря своей схожести они имитируют процессы естественного отбора, репродукции, тем самым способствуя нахождению оптимальных решений задач.

В настоящее время, при решении огромного количества задач генетические алгоритмы подтвердили свое конкурентное превосходство. практическом Особенно хорошо это видно В применении. Математические модели состоят из сложной структуры, и применение стандартных методов (это может быть тип ветвей границ, динамического программирования) или линейного доставляют некоторые затруднения в выполнении.

Благодаря им решаются задачи прогнозирования, поиска оптимальных вариантов и т.п. Они также крайне необходимы при решении задач, которые, в свою очередь, основаны на интуиции, опыте, а не на четком математическом описании.

Генетический алгоритм

Эволюция — это мощнейший механизм развития живых организмов и приспособления их к окружающей среде. Она довольно часто удивляет человека своим многообразием и эффективностью решений.

Существует некоторая группа алгоритмов, которая использует в своей основе идею эволюции Дарвина. Они называются эволюционными

алгоритмами и в них выделяют 4 основных классических направления [1]:

- 1) ΓA;
- 2) Эволюционные стратегии;
- 3) Генетическое программирование;
- 4) Эволюционное программирование.

Продолжительное время у большого количества авторов возникала идея, как использовать эволюцию, точнее говоря, ее принципы для решения оптимизационных задач. Первые работы на эту тему появились в 1960-х годах, а в 1966 вышла первая книга о ГА Лоуренса Фогеля, в соавторстве с Элвином Оуэнсом и Майклом Уолше [2]. Но основателем ГА считается Джон Холланд, чья книга была выпущена примерно в то же время, а именно в 1975 г., в которой впервые было введено понятие «генетические алгоритмы», а также изложены важные достижения в области ГА [3].

Объем исследований ГА стал увеличиваться в 1970-х и 1980-х годах, в связи с тем, что в те года произошло увеличение вычислительных мощностей, связанное с популяризацией и коммерциализацией транзистора в 1950-х годах. Также на это повлияло столкновение исследователей с ограничениями обычных вычислений.

В современном мире существует уже десятки различных определений ГА, основным можно выделить определение, изложенное Кононок А. Е. – ГА (англ. genetic algorithm)— это эвристический алгоритм поиска, используемый для решения задач оптимизации и моделирования путём последовательного подбора, комбинирования и вариации искомых параметров с использованием механизмов, напоминающих биологическую эволюцию [4]. Стоит отметить, что 11 обычный перебор в большинстве многомерных задач – это очень долгий процесс, поэтому ГА перебирает исключительно лучшие решения, а все остальные отбрасывает.

Алгоритм рассматривает группу решений и отбирает в ней наиболее подходящие. После чего эти решения незначительно изменяются с помощью генетических операторов, таким образом получая новые проводит операцию решения, среди которых также работы Следовательно, на каждом этапе алгоритм оптимальные решения, предполагая, что оно обеспечит лучшее решение на последующих этапах. Рисунок 1 иллюстрирует выбор наилучших решений [5].

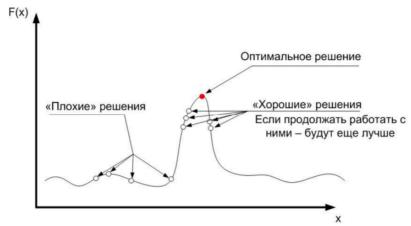


Рисунок 1 – Выбор наилучших решений

Для ГА характерны все черты, принадлежащие классу эвристических методов. Эвристика, в свою очередь, определяется как алгоритм со следующими свойствами:

- 1) Часто определяет неплохие и оптимальные решения (рисунок 1);
- 2) Реализуется, как достаточно быстро, так и просто, чем в любом точном алгоритме, где гарантируется оптимальное решение [6].

Действия ГА ориентированы на стохастический поиск субоптимального решения на основе одновременного анализа совокупности точек в условиях невозможности полного перебора вариантов.

Принцип действия ГА

Существует различные модели ГА, различающихся кодировкой генов, репродукцией нового поколения, применимостью генетических операторов и прочее. Ниже приведены основные модели [7]:

- Классический ГА;
- CHC (англ. Cross-population selection, Heterogeneous recombination and Cataclysmic mutation) отличительной особенностью является в отсутствии оператора мутации и использовании небольшого размера популяции;
- Гибридные алгоритмы (англ. Hybrid algorithms) сочетание классического ΓA с другим методом поиска, в зависимости от решаемой задачи;
- Генитор (англ. Genitor) отличается индивидуальным способом отбора.
- ГА с нефиксированным размером популяции (англ. Genetic Algorithm with Varying Population Size) в данной модели отсутствует

оператор отбора из-за введения дополнительного параметра, а именно возраст.

— Параллельное выполнение ГА (англ. Parallel implementations) — отличительная черта заключается в формировании нескольких популяций, существующих одновременно. В свою очередь они подразделяются на: параллельный ГА, миграция, глобальная модель «Рабочий и Хозяин», островная модель ГА.

В данной статье будет рассмотрен и реализован классический ГА. На рисунке 2 представлена его упрощенная блок-схема [8], которая содержит в себе следующие этапы:

- 1) Начальная популяция;
- 2) Селекция;
- 3) Скрещивание и мутация;
- 4) Критерий остановки;
- 5) Результирующая популяция.

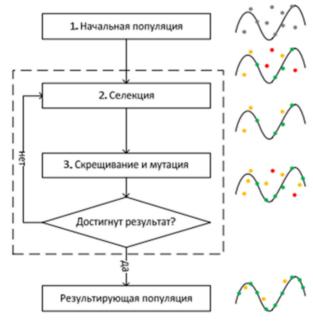


Рисунок 2 – Схема работы генетического алгоритма

Применение ГА

Генетические алгоритмы активно применяются для решения следующих задач:

- 1) Обработка изображений;
- 2) Обучение и настройка нейронных сетей;
- 3) Разнообразные задачи на графах (задача коммивояжера);
- 4) Составление расписаний;

- 5) Синтез конструкций антенн;
- 6) Оптимизация в запросах базах данных;
- 7) Задачи криптографии;
- 8) Формулировка медицинских заключений и т. д.

Тема данной статьи подходит под решение задач в обработке изображений, в данной сфере с помощью генетических алгоритмов были достигнуты следующие результаты [9-14]:

- Очистка цифрового изображения от коррелированного шума;
- Применение ГА при адаптивном выборе фильтров в системах CH;
- Предобработка изображений для последующего распознавания текста:
 - Сегментация строк в рукописном документе;
 - Сегментация изображений;
 - Выявление контуров объекта;
 - Повышение качества изображения.

Данная информация позволяет сделать вывод, что тема статьи является актуальной, ведь реконструкция изображения при помощи ГА ранее еще не производилась. Эксперименты в реконструкции с помощью набора перекрывающихся полупрозрачных фигур позволяют освоить обработку изображений и заглянуть внутрь эволюционного процесса.

Особенности ГА

Отличительные особенности ГА, которые по итогу приводят к их устойчивости и к превосходству над традиционными алгоритмами поиска и оптимизации, заключаются в следующих аспектах:

- 1) Кодировка. ГА оперирует не с самими потенциальными решениями, а с их закодированным множеством (хромосомами). Примером может являться двоичная строка определенной длины.
- 2) Популяция. Работа ГА осуществляется не путем поиска единственного решения, которое выполняется переходом от точки к точке, как это реализовано в традиционных алгоритмах, а путем нахождения лучшей популяции поискового пространства. Это предостерегает опасность попадания в локальный экстремум целевой функции.
- 3) ФП. ГА использует только значение фитнесс функции, а не ее производную или иные вспомогательные значения, как в традиционных алгоритмах. Это позволяет работать с функциями, которые невозможно продифференцировать, что увеличивает область применения ГА.
- 4) Вероятностное поведение. В ГА реализовано вероятностное правило перехода от предыдущего поколения к следующему, а не детерминистическое (однозначная предопределенность). Вероятность в

 Γ А присутствует в каждом генетическом операторе. В операторе отбора происходит вероятностный отбор хромосомы для создания будущего поколения, чем больше значение $\Phi\Pi$, тем выше шанс отобраться, но еще присутствует элемент случайности, который может дать небольшой шанс отобраться хромосоме с низкой $\Phi\Pi$. Мутация в итерациях цикла Γ А, как было сказано выше, осуществляется с небольшой вероятностью. Оператор кроссинговера же, происходит с более высокой вероятностью.

Преимущества и недостатки ГА

На основе вышеизложенной теории и особенностях ГА, можно выделить следующие преимущества и недостатки использования ГА:

- 1) Преимущества:
- Параллельность вычислений. ФП вычисляется независимо для каждой хромосомы, что позволяет обрабатывать все хромосомы в исходной популяции одновременно. Кроме того, все генетические операторы применяются также одновременно для набора индивидуумов. Это преимущество значительно повышает скорость расчетов.
- Глобальная оптимизация. ГА имеют высокие шансы не застревать в локальных максимумах (минимумах), тем самым повышается возможность найти глобальный максимум (минимум). Традиционные алгоритмы имеют особенность остановиться в локальном максимуме или минимуме, в связи с тем, что при отклонении от него любое отклонение вызывает ухудшение оценки решения.
- Устойчивость к шуму. Если некая задача подвержена присутствию шума, то для традиционных алгоритмов поиска и оптимизации это кардинально влияет на окончательное решение, так как при малейшем изменении значений входных параметров результаты вычислений, как правило, имеет сильные различия. ГА устойчивы к данному виду проблем из-за повторяющихся операций и оценивания хромосом.
- Обучаемость. Так как ГА основаны на эволюционных процессах, а эволюция в природе не прекращается, то они способны функционировать в постоянно изменяющихся условиях и быть уверенным в том, что решение в данный момент времени будет наилучшим. Это реализуемо, если эти условия меняются с меньшей скоростью по сравнению с созданием популяций в ГА.
- Применимость к сложным задачам. Это достоинство исходи из того, что Γ A не требуется дополнительной информации о поведении функции, поскольку требуется лишь знать значение Φ Π .
 - Простота реализации.
 - Применимость к решению широкого класса задач.
 - 2) Недостатки:

- Настройка параметров. ГА сильно зависят от правильности настройки размера популяций и вероятностью генетических операторов и определенных правил по выбору значений не существует. В связи с этим процесс настройки может значительно увеличить затраты по времени.
- Гарантированность решения. Несмотря на то, что ГА находят оптимальные решения за разумное время, они не гарантируют нахождения глобального максимума или минимума.
- Преждевременная сходимость. В ситуации, когда у какого-то индивидуума значение $\Phi\Pi$ значительно выше, чем у всей популяции, то вероятность того, что он будет переходить из поколения в поколение слишком высока. Это приводит к застреванию в локальном максимуме (минимуме) и прекращению работы Γ A. Но данный недостаток возможно решить путем увеличения вероятностей выполнения генетических операторов.
- Большой объем вычислений. В задачах, имеющих повторяющийся характер и большие размеры популяций, генетическому алгоритму предстоит большой объем вычислений, что влияет на увеличение времени, затраченного на поиск оптимальных решений.

Список использованных источников

- 1. Дэн Саймон. Алгоритмы эволюционной оптимизации / пер. с англ. А. В. Логунова. М.: ДМК Пресс, 2020. 1002 с.: ил.
- 2. Lawrence J. Fogel, Alvin J. Owens, Michael John Walsh. Artificial Intelligence Through Simulated Evolution University of Michigan, Wiley, 1966.
- 3. Holland J.H. Adaptation in Natural and Artificial Systems. The University of Michigan Press, University of Michigan, Ann Arbor, 1975.
- 4. Кононюк А.Е. Дискретно-непрерывная математика. (Алгоритмы). В 12-и кн. Кн. 10, Ч.3 К.: 2017. 444 с.
- 5. Мицель А.А. Эвристические методы оптимизации: Учебное пособие. Томск: Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники. 2019.-73 с.
- 6. Генетические алгоритмы или как учебник по биологии может помочь в функциональной оптимизации. 21 января 2016 г. URL: http://lazysmart.ru/iskusstvenny-j-intellekst/geneticheskie-algoritmy-ili-kakuchebn/ (Дата обращения 25.02.2022, 15:00)
- 7. Т.В. Панченко. Генетические алгоритмы [Текст]: Учебнометодическое пособие / под ред. Ю. Ю. Тарасевича. Астрахань: Издательский дом «Астраханский университет», 2007. 87 [3] с.

- 8. Принципы работы генетических алгоритмов. Решение задач оптимизации с помощью генетических алгоритмов. 14 мая 2015 г. URL: https://studopedia.ru/9_103321_printsipi-raboti-geneticheskihalgoritmovreshenie-zadach-optimizatsii-s-pomoshchyu-geneticheskihalgoritmov.html (Дата обращения 03.03.2022, 19:00)
- 9. О.С. Бучнев. Применение генетического алгоритма для очистки цифрового изображения от коррелированного шума. Вестник Воронежского государственного технического университета. Т. 15. № 1. 2019. 12-17 с.
- 10. Ф.Н. Бузылев, С.Н. Щербакова. Применение генетических алгоритмов при адаптивном выборе фильтров системах специального назначения. Российский химический журнал, 2020, №4
- 11. Генетический алгоритм для сегментации строк в рукописном документе 2 марта 2021 г. URL: https://habr.com/en/post/544648/ (Дата обращения $20.03.2022,\,19:00$)
- 12. А.А. Белоусов, В.Г. Спицын, Д.В. Сидоров. Применение генетических алгоритмов и вейвлетпреобразований для повышения качества изображений. Известия Томского политехнического университета. Т. 309. №7. 2006. -21-26 с.
- 13. А.В. Барлит. Е.В. Нужнов. Сегментация изображений и выявление контуров объектов на основе генетических алгоритмов. Известия ТРТУ. Т. 31. № 2. 2003. 114-120 с. 67
- 14. А.Ф. Петрова, Е.Н. Петров. Применение генетического алгоритма в задаче предобработки изображений для следующего распознавания текста. Сборник научных докладов XV международной научно-практической конференции. Полиграф сервис. 2018. 442–445 с.

ЦИФРОВАЯ ОБРАБОТКА ИЗОБРАЖЕНИЯ НА ОСНОВЕ СИНГЛТОННОЙ МОДЕЛИ НЕЧЕТКОГО ЛОГИЧЕСКОГО ВЫВОДА

С.Д. Корнильев, Ф.Н. Бузылев, С.Н. Щербакова

ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет», проспект Вернадского, д.78, 119454, Москва, Россия

Основные понятия цифровой обработки изображений

Цифровой обработкой изображений обработка называется изображений цифровых помощью вычислительных машин (компьютеров), построенных на цифровых сигнальных процессорах. Цифровая обработка изображений имеет ряд преимуществ в сравнении с аналоговой обработкой, она позволяют применять более широкий спектр алгоритмов к входным данным, также позволяя устранить проблемы, связанные с накоплением шума и искажением информации во время обработки. С появлением быстрых компьютеров и возрастанием вычислительной мощности, цифровая обработка изображений стала наиболее распространенным, универсальным и дешевым методом обработки изображений [1].

Общая система цифровой обработки изображений может быть разделена на три компонента: устройство ввода (или дигитайзер), цифровой процессор для обработки изображений и устройство вывода (отображение изображения) (рисунок 1).



Рисунок 1 - Структурная схема цифровой обработки изображения

- 1) Дигитайзер преобразует непрерывный тон и пространственнонепрерывное распределение яркости f[x, y] в дискретный массив (цифровое изображение) $f_q[n, m]$, где n, m и f_q - целые числа.
- 2) Цифровой процессор работает с цифровым изображением f_q [n, m] для создания нового цифрового изображения g_q [k, l], где k, l и g_q целые числа. Выходное изображение может быть представлены в другой системе координат, следовательно, используются разные индексы k и l.
- 3) Дисплей изображения преобразует цифровое выходное изображение g_q [k, l] обратно в непрерывное и пространственно-непрерывное изображение g [x, y] для просмотра. Следует отметить, что некоторые системы могут не требовать отображения (например, в приложениях машинного зрения и искусственного интеллекта), при этом выводом может быть фрагмент информации.

В ходе реализации цифровой обработки изображений используются сложные алгоритмы и, как следствие, возникает необходимость усиливать производительность при выполнении даже простых задач.

Несовершенство цифровой обработки изображений

В появившихся в последнее время разнообразных программных средствах обработки изображений, имеется ряд проблем, которые показывают, что особенности изображения почти естественно должны считаться нечеткими. Нечеткая логика позволяет правильно оценивать эти значения и обрабатывать несовершенные данные, что позволяет объединить их для принятия окончательного решения, даже если известны только эвристические правила и нет никаких аналитических соотношений.

Обработка изображений с помощью нечеткой логики — это попытка перевести способность человеческого мышления в проблемы компьютерного зрения, поскольку предоставляется понятный инструмент для вывода из несовершенных данных.

Обработка нечетко-логических изображений является особенной с точки зрения ее связи с другими методами компьютерного зрения, и характеризуется как новый класс методов обработки изображений.

Цифровая обработка изображения на основе синглтонной модели нечеткого логического вывода является актуальной задачей, поскольку предоставляет новую методологию, дополняющую классическую логику, составляющую любой инструмент компьютерного зрения. Обработка нечетко-логических изображений может быть отдельной процедурой обработки изображений или дополняющей частью сложной цепочки данного процесса.

При этом нечеткие системы позволяют повысить качество продукции при уменьшении ресурса и энергозатрат и обеспечивают более высокую устойчивость к воздействию мешающих факторов.

Основы теории нечетких множеств

Математическая теория нечетких множеств и нечеткая логика является обобщением классической теории множеств и формальной логики. Основной причиной появления новой теории стало наличие нечетких и приближенных рассуждений при описании человеком процессов, систем, объектов.

Нечеткая логика — это логика, которая допускает суждения об относительной степени истинности или ложности объекта или переменной, принимая значения из отрезка от 0 до 1. Использование нечеткой логики позволяет построить «нечёткие» аналоги основных математических понятий и создать формальный аппарат для моделирования более точного способа решения задач. Двумя основными компонентами нечетких систем являются нечеткие множества и операции над нечеткими множествами. Нечеткая логика определяет правила, основанные на комбинациях нечетких множеств с помощью этих операций.

Нечеткие множества являются обобщением классических множеств. Нечеткое множество A характеризуется функцией принадлежности $\mu_A(x)$, которая присваивает каждому элементу $x \in X$ вещественное число в диапазоне от нуля до единицы.

Функция принадлежности μ_A (x) указывает, в какой степени элемент х имеет атрибут A, в отличие от двоичного значения принадлежности функции отображения f_A для четких множеств.

Выбор формы функций принадлежности несколько произволен. Он должен быть адаптирован к интересующим особенностям и к конечной цели применения нечеткой логики. Наиболее популярные функции принадлежности задаются кусочно-линейными функциями, полиномами второго порядка или тригонометрическими функциями.

Важной особенностью нечетких систем является концепция лингвистических переменных, введенная Заде [3]. Чтобы уменьшить сложность точных определений, они используют слова или предложения на естественном или искусственном языке для описания неопределенного свойства.

Лингвистическая переменная может быть определена дискретным набором функций принадлежности $\{\mu_A l, \, \mu_A n\}$ над множеством $\{x\} = U$ с X. Функции принадлежности количественно определяют переменную x, присваивая частичную принадлежность x в отношении терминов Ai.

Классическая логика использует логические операторы, такие как AND (л), OR (v), NOT (-), и их комбинации. Они определены для двоичных значений входных переменных и приводят к двоичной выходной переменной. Если мы хотим расширить двоичную логику до комбинаторной логики лингвистических переменных, нам нужно переопределить элементарные логические операторы.

Таким образом, выходная функция принадлежности $\mu_{Cj}(x_3)$ модифицируется (взвешивается) в соответствии с комбинацией A_j и B_k в определенной паре (x_1, x_2) . Эти правила можно легко распространить на более чем две входные переменные. Система нечеткого вывода состоит из ряда правил, по одному для любой функции принадлежности μ_{Ci} выходной лингвистической переменной $\{\mu_{Ci}\}$.

Учитывая набор модифицированных выходных функций принадлежности $\{\mu'_{Ci}(x_3)\}$, мы можем получить единственную выходную функцию принадлежности $\mu_C(x_3)$ путем накопления всех μ'_C .

Далее следует дефаззификация — это процесс перехода от функции принадлежности выходной лингвистической переменной к ее четкому Результирующей (числовому) выходной функции значению. принадлежности $\mu_c(x_3)$ может быть присвоено числовое значение $x \in \{X\}$ дефаззификации, обращая процесс фаззификации Существует множество подходов к получению одного числа из функции принадлежности, описанной в литературе. Наиболее распространенными методами являются вычисление центра площади (центра масс) или среднего максимумов соответствующей функции значения принадлежности.

Этап дефаззификации может быть опущен, если конечный результат системы нечеткого вывода задается функцией принадлежности, а не четким числом.

Системы обработки нечетких изображений

Обработка нечетких изображений состоит (как и все другие нечеткие подходы) из трех этапов: фаззификации, подходящих операций со значениями принадлежности и, при необходимости, дефаззификации методов обработки (рисунок 2). Основное отличие от других изображений заключается в том, что входные данные (гистограммы, уровни серого, объекты на изображении, границы и так далее) будут обрабатываться в так называемой плоскости принадлежности, где можно использовать большое разнообразие нечеткой логики, теории нечетких нечетких изменения теории мер ДЛЯ принадлежности, классификации данных или принимать решения с использованием нечеткого вывода.

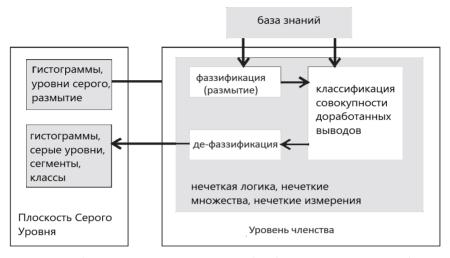


Рисунок 2 - Общая структура систем обработки нечетких изображений

Программное приложение для цифровой обработки изображения для определения границ объектов

Целью процесса обнаружения границ в цифровом изображении является определение границ всех представленных объектов на основе автоматической обработки информации о цвете или уровне серого в каждом текущем пикселе. Эта процедура имеет множество применений в обработке изображений и компьютерном зрении и является незаменимым методом как в биологическом, так и в роботизированном зрении.

В ходе определения границ возникают проблемы, связанные с идентификацией перехода между наклоном "серого" значения и ребром, значение границы размытого объекта, принадлежность серого цвета к классу "ярких" или "темных" пикселей, которые мешают правильному принятию решению компьютерным зрением о истинных границах объектах.

Для повышения четкости изображения используется цифровая обработка входного изображения в градациях серого. С целью преобразования матрицы пикселей монохромного изображения воспользуемся синглтонной моделью нечеткого логического вывода, выдающей на выходе ограниченное число заданных градаций яркости изображения исходя из оценки, сформированной на основе базы знаний Мамдани.

Для реализации алгоритма было использовано программное обеспечение MATLAB. Особенностью среды этого обеспечения является встроенная библиотека для реализации нечеткой логики Fuzzy inference system (FIS), а также, то, что базовым элементом в MATLAB выступает

массив элементов, который не требует задания фиксированной размерности. Это позволяет легко формулировать условия и решения многих вычислительных задач, которым требуется матричное представление объектов (что особенно ценно для обработки цифровых изображений). Также в MATLAB ошибки реализации легче отслеживаются.

Редактор FIS обладает графическим интерфейсом и позволяет вызывать все другие редакторы и программы просмотра систем нечеткого вывода. Графический интерфейс редактора обладает достаточным удобством и гибкостью, необходимой для интерактивной работы с отдельными компонентами системы нечеткого вывода.

Чтобы определить, какие нечетко-логические значения будет принимать переменная в ответ на ее действительные значения, необходимо задать внутри структуры FIS (Fuzzy inference system) функции принадлежности.

Для входных переменных определяются либо треугольные функции, если нужно обеспечить более резкое разделение по градациям яркости, либо функции гауссовского типа, для более мягкого перехода между уровнями яркости.

Приложение работает следующим образом: оператор выбирает изображение, и оно автоматически переводится в оттенки серого, после идет этап нечетко-логических преобразований, на котором идет выбор функции принадлежности и градаций яркости. После обработки выводится нечетко-логическое изображение, которое будет обработано с выделения границ. На последнем оператора отображается полученное изображение после обработки корреляционные коэффициента для оценки работы алгоритма. Полная последовательность работы алгоритма показана на рисунке 3.



(a)

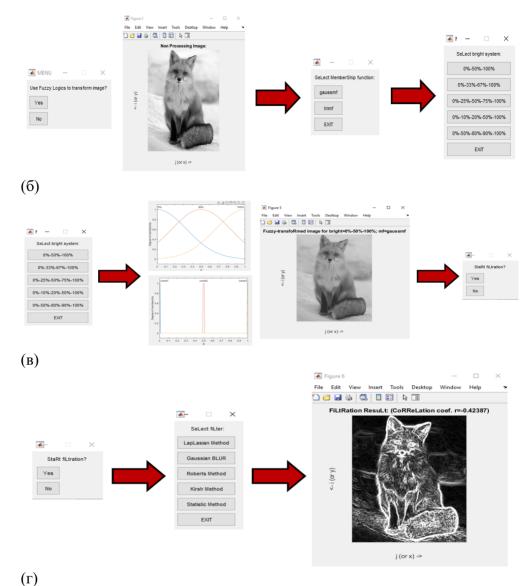


Рисунок 3 - Последовательность действий при обработке нечеткологических изображений

Вывод по результатам работы алгоритма

Сведем результаты исследования в таблицу 1:

Таблица 1 - Оценки результатов фильтрации изображения file.jpg

		,		<u> </u>	1		0
Церрочие	Тип	Разме	р изобр	ажения	Коэффициенты корреляци		
Название	входных	Строк	Столб-	$N=n\times m$	Линейный	Спирмена	Кендал-
фильтра	$\mu(A)$	n	цов т	$N-n \wedge m$	r	ρ	ла $ au$
П	-	151	207	31 257	-0.35246	-0.18806	-0.12821
Лапласа	треугольные	151	207	31 257	-0.39401	ый Спирмена	-0.32426
Г	-	151	207	31 257	0.87982	0.92218	0.84026
Гаусса	гауссовы	151	207	31 257	0.86011	0.9087	0.83224
Робертса,	-	151	207	31 257	-0.34581	-0.4875	-0.34129
диагонал.	треугольные	151	207	31 257	-0.17689	0.038922	0.035243
Кирша	-	151	207	31 257	-0.42649	-0.51826	-0.3619
	треугольные	151	207	31 257	-0.27177	-0.09932	-0.07828
Статисти-	-	151	207	31 257	1	1	1
ческий	треугольные	151	207	31 257	1	1	1

Судя по данным таблицы 1, относительно значений коэффициента линейной корреляции r [7], методы обработки изображения оператором Лапласа, фильтром Робертса и фильтром Кирша приводят к обратной зависимости яркостей точек исходного изображения и результата обработки. Иными словами, данные виды фильтрации дают негативное контурное изображение. Причем, невысокая теснота связей (|r| < 0.5) обусловлена тем, что в результирующем изображении только пиксели, входящие в линии контуров, в какой-то степени, близки по значениям с пикселями исходного изображения.

Коэффициенты ранговой корреляции Спирмена ρ и Кендалла τ [7] только подтверждают невысокую тесноту и обратный характер связи, проявляющиеся также и в упорядоченных последовательностях значений яркостей пикселей изображений, по которым вычислены данные показатели.

При предварительной обработке исходного изображения методами нечеткой логики, в результате последующей фильтрации по Робертсу и Киршу, теснота связи с исходным изображением еще больше падает, чему способствует усиление яркости и уширение контуров вокруг деталей и объектов, "выхваченных" нечеткой логикой из исходного изображения.

В случае фильтров Лапласиана и Гауссиана, использование нечеткой логики при предварительном преобразовании исходного изображения, наоборот, углубляет эффекты этих фильтров (каждого в свою сторону).

Список использованных источников

- 1. Прэтт У. Цифровая обработка изображений / Уильям Прэтт; Пер. с англ. Д. С. Лебедева. М.: Мир. 1982. Кн. 1. 312 с.; Кн. 2. 493 с.
- 2. Дуда Р. Распознавание образов и сцен / Р. Дуда, П. Харт; Пер. с англ. Г.Г. Вайнштейна и Л.М. Васьковского; под ред. В.Л. Стефанюка. М.: Мир, 1976. 511 с.
- 3. Заде Л.А. Понятие лингвистической переменной и ее применение к принятию приближенных решений / Лотфи Аскер Заде; Пер. с англ. Н.И. Ринго, под ред. Н.Н. Моисеевой, С.А. Орловского. М.: Мир, 1976. 167 с.
- 4. Чен, Бор-Тоу, Юнг-Шэн Чен и Вэнь-Син Хсу. «Обработка изображений и понимание на основе подхода нечеткого вывода». Труды 1994 IEEE 3rd International Fuzzy Systems Conference (1994): 254 259 vol.1.
- 5. Гонсалес Рафаэль С. Цифровая обработка изображений / Рафаэль С. Гонсалес, Ричард Е. Вудс; Пер. с англ. Л. И. Рубанова, П. А. Чочиа, под ред. П. А. Чочиа. Изд. 3-е, испр. и доп. М: Техносфера, 2012. 1103 с.
- 6. Пегат А. Нечеткое моделирование и управление / Анджей Пегат; Пер. с англ. А.Г. Подвесовского, Ю.В. Тюменцева, под ред. Ю.В. Тюменцева. Изд. 4-е, эл. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2020. 798 с.
- 7. Кремер Н.Ш. Теория вероятностей и математическая статистика: Учебник для вузов / Н.Ш. Кремер. Изд. 2-е. перераб. и доп. М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2004. 573 с.
- 8. Старовойтов В. В. Получение и обработка изображений на ЭВМ: Учебно-методическое пособие / В.В. Старовойтов, Ю.И. Голуб. Минск: БНТУ, 2018. 204 с.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ И ТОЧНОСТНОЙ РАСЧЕТ ДЛЯ ПРИЕМНОГО КАНАЛА ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ДАЛЬНОМЕРА

С.Н. Щербакова, Е.А. Чеботарева, Ф.Н. Бузылев

ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет», проспект Вернадского, д.78, 119454, Москва, Россия

Эффективное применение современного вооружения неотъемлемо связано с измерением точных координат местоположения цели и дальности до нее. Импульсный лазерный дальномер должен справляться с поставленными задачами в быстроизменяющейся фоноцелевой обстановке и обладать высокой точностью измерений. Это возможно благодаря использованию В качестве источника излучения наносекундного лазера, и высокочувствительного лавинного фотодиода в качестве фотоприемного устройства. В данной статье реализованы расчеты для и точностной энергетический приемного канала импульсного лазерного дальномера, способного проводить точные измерения до цели на большой дальности.

В современных информационных лазерных системах наблюдается тенденция перехода в безопасную для глаз спектральную область. Поэтому в качестве источника излучения был подобран образец твердотельного Nd-YAG лазера с длиной волны 1,57 мкм и длительностью импульса 10 нс. [1]

В качестве фотоприемника было выбрано фотоприемное устройство ФМЛД-3 на основе InGaAs лавинного фотодиода, разработанное в НИИ «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха. Данный фотоприемник обладает высокой чувствительностью, предназначен для работы с наносекундными импульсами лазерного излучения и способен принимать излучение в спектральном диапазоне от 0,9 до 1,7 мкм. [2]

С целью определения основных габаритных параметров объектива приемной системы лазерного дальномера: диаметра входного зрачка $D_{\rm BX}$ и фокусного расстояния объектива f' необходимо провести энергетический расчет.

Для проектирования приемного канала лазерного дальномера были заданы следующие параметры:

- -максимальная измеряемая дальность: Lм = 20000 м;
- -погрешность измерений: 1 м;
- -угловое поле зрение объектива: 10';

- -относительное отверстие: 1:3;
- -отношение сигнал/шум на входе объектива: $\mu = 5$;
- -коэффициент пропускания оптической системы: $\tau_{\text{опт}} = 0.5$;
- -эффективная площадь рассеяния (ЭПР) цели: 0,3 м².

Основные цели, до которых производится измерение дальности лазерным дальномером представляют собой диффузно-отражающие поверхности. Путем решения локационного уравнения (1) для таких объектов при заданной максимальной дальности, параметрах излучателя и приемника можно определить площадь приемной апертуры дальномера. [3]

$$P_{\rm np} = P_{\rm nep} \rho_0 \frac{4S_{\rm np}}{\pi \theta_{\rm nep}^2 L_{\rm M}^4} \tau_{\rm ont} \tau_{\rm atm}^2, \tag{1}$$

где $P_{\rm пp}$ — мощность принимаемого излучения, $P_{\rm nep}$ и $\theta_{\rm nep}$ — мощность и расходимость лазерного излучения, $\rho_0=0.3~{\rm M}^2$ — эффективная площадь рассеяния (ЭПР) цели, $S_{\rm np}$ — площадь приемной апертуры дальномера, $\tau_{\rm ont}=0.5$ — коэффициент пропускания формирующей оптики, $\tau_{\rm atm}$ — коэффициент пропускания атмосферы.

Мощность принимаемого излучения определяется параметрами фотоприемного устройства и определяется по формуле (2). [19]

$$P_{\rm np} = \mu \Phi_{\rm nop} = 25 \text{HBT}, \qquad (2)$$

где μ =5 — отношение сигнал/шум, Φ_{nop} = 5нВт — пороговый световой поток фотоприемника, который задан в технических характеристиках фотоприемника.

В толще атмосферы, через которую проходит инфракрасное излучение, присутствует водяной пар, который в основном определяет степень поглощения излучения атмосферой. Однако, существует определенное число окон прозрачности, внутри которых поглощение излучения очень слабое. Одно из них находится в спектральном диапазоне 1,5-1,8 мкм.

Коэффициент пропускания атмосферы определяется молекулярным поглощением и рассеянием. Так как в спектральном диапазоне 1,5-1,8 мкм величина молекулярного поглощения мала по сравнению с коэффициентом рассеяния, то ей в расчетах можно пренебречь.

С помощью выражения (4) можно рассчитать коэффициент атмосферного пропускания излучения. [20]

$$\tau_{\text{atm}} = \exp\left[-\frac{3.92 \cdot D}{D_{\text{M/IB}}} \left(\frac{0.55}{\lambda}\right)^{1.3}\right],\tag{4}$$

где D — толща атмосферы, $D_{\rm MДB}$ — метеорологическая дальность видимости, λ — длина волны источника излучения.

Рассчитаем коэффициент пропускания атмосферы для измерений, проводимых в стандартной атмосфере: толщина водяных паров 17 мм, толщина атмосферы D=1852 м, метеорологическая дальность видимости $D_{\rm MДB}=10$ км (дымка), длина волны излучателя $\lambda=1,57$ мкм. [4]

$$\tau_{\text{atm}} = \exp\left[-\frac{3.92 \cdot 1.852}{10} \cdot \left(\frac{0.55}{1.57}\right)^{1.3}\right] = 0.8.$$
(5)

Таким образом, атмосфера пропускает 80% инфракрасного излучения.

Из локационного уравнения (1) определим площадь входной апертуры:

$$S_{\rm np} = \frac{P_{\rm np} L_{\rm M}^4 \pi \theta_{\rm nep}^2}{4 P_{\rm nep} \rho_0 \tau_{\rm ont} \tau_{\rm atm}} = 150 \text{ cm}^2. \tag{6}$$

Диаметр входного зрачка объектива можно найти из следующего выражения [5]:

$$D_{\text{BX}} = \frac{2\sqrt{S_{\text{пр}}}}{\sqrt{\pi}} = 15 \text{ cm.}$$
 (8)

С учетом того, что задано относительное отверстие объектива 1:3, то с помощью выражения (9) можно определить фокусное расстояние объектива.

$$f' = D_{\text{RY}} \cdot 3 = 45 \text{ cm}.$$
 (9)

Таким образом, в ходе энергетического расчета был получен диаметр входной апертуры разрабатываемого объектива, способный обеспечивать измерения на больших дальностях при заданной чувствительности фотоприемного устройства и энергии зондирующего импульса.

В таблице 1 представлены габаритные параметры разрабатываемого объектива приемного канала лазерного дальномера.

Таблица 1 – габаритные параметры объектива

Параметр	Значение
Диаметр входного зрачка, мм	150
Относительное отверстие	1:3
Фокусное расстояние, мм	450
Угловое поле зрения	10'

С целью определения точности измерений импульсным лазерным дальномером необходимо произвести точностной расчет.

Инструментальная погрешность импульсного лазерного дальномера определяется ошибками в измерении временного интервала между излученным и отраженным от цели импульсами. Этот вид погрешности напрямую зависит от тактовой частоты генератора счетных импульсов.

В предложенной схеме приемного канала лазерного дальномера для измерения используется прецизионный кварцевый генератор серии ГК200-ТС, который формирует импульсы с тактовой частотой 100 МГц, и периодом следования счетных импульсов 10 нс. Нестабильность частоты от изменения напряжения питания крайне мала и составляет $\pm 5 \cdot 10^{-10}$, что практически не влияет на точность измерения дальности. [6]

В первую очередь необходимо найти дисперсию оценки времени (10), учитывая при этом равномерную плотность вероятности времени прихода отраженного от цели излучения. [7]

$$\sigma_{t1}^2 = 2(T_0^2/12) = 0.16 \cdot 10^{-16} \,\mathrm{c}^2,$$
 (10)

где $T_0 = 10$ нс — период следования импульсов тактового генератора.

Отсюда можно найти СКО оценки времени, которое определяется как квадратный корень из дисперсии: $\sigma_{t1} = 0.4 \cdot 10^{-8}$ с. [7]

Далее необходимо найти дисперсию оценки дальности (11).

$$\sigma_{L1}^2 = (c^2/4)\sigma_t^2 = 0.4M. \tag{11}$$

Отсюда можно найти СКО измерения дальности до объекта: $\sigma_{L1} = 0.6$ м. Таким образом генератор тактовых импульсов с частотой $100 \mathrm{M}\Gamma$ ц обеспечивает инструментальную погрешность 0.6 м.

Прием лазерного импульса на фоне белого гауссова шума сопровождается флуктуационной погрешностью, которая в большей степени зависит от времени лазерного импульса.

Выражение (12) определяет среднеквадратичную ошибку временного положения импульса. [8]

$$\sigma_{t2} = \frac{1}{\sqrt{\mu}\Delta f_c} = \frac{\tau_{\text{имп}}}{\sqrt{\mu}} = 0.31 \cdot 10^{-8} \text{ c.}$$
 (12)

Общая флуктуационная погрешность определяется формулой (13).

$$\sigma_{L2} = \sqrt{(c^2/4)\sigma_{t2}^2} = 0.4 \text{ m.}$$
 (13)

Суммарная погрешность измерений определяется выражением (14).

$$\sigma_L = \sigma_{L1} + \sigma_{L2} = 1 \text{ M}.$$
 (14)

Таким образом, в ходе проведения точностного расчета была определена сумма инструментальной и флуктуационной погрешностей, которая показывает, что приемный канал лазерного дальномера способен обеспечить измерения до объекта с максимальной дальностью 20000 м и с точностью 1 м.

Выволы

В ходе проведенного энергетического расчета были определены основные габаритные параметры объектива приемной системы лазерного дальномера: диаметр входного зрачка объектива и его фокусное расстояние. А точностной расчет показал, что данный дальномер способен производить измерения с максимальной дальностью до 20 м и точностью примерно 1м.

Список использованных источников

- 1. М.О. Искандоров Твердотельный лазер безопасного для глаза спектрального диапазона с диодной накачкой // Научное приборостроение, 2015, том 25, №3, с.124-126.
- 2. Фотоприемное устройство ФМЛД-3 [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://niipolyus.ru/products-and-services/photoreceiving-modules/871313/ Дата обращения: 06.07.2022 г.
- 3. Молебный В.В. Оптико-локационные системы: Основы функционального построения. М.: Машиностроение, 1981. 183 с.: ил.
- 4. Якушенков Ю. Г. Теория и расчёт оптико-электронных приборов. М.: Логос, 1999. 480 с.
- 5. Гроссорг Ж. Инфракрасная термография: основы, техника, применение. пер. с фр. Н. В. Васильченко; под ред. Л. Н. Курбатова. М.: Издательство «Мир», 1988. 399 с.:ил.
- 6. Прецизионный кварцевый генератор серии ГК200-ТС [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://morion.com.ru/files/oscillators/82_file-ru.pdf?1599562602/ Дата обращения: $09.07.2022~\Gamma$.
- 7. Маркович И.И. Цифровая обработка сигналов в системах и устройствах. Ростов-на-Дону: Изд-во Южного федерального ун-та, 2012.-234 с.: ил.
- 8. Соломатин В.А. Методические указания к выполнению расчетных заданий по курсу «Лидары и сканеры». Учебное пособие. М.: Изд-во МИИГАиК, 2015.

III. ПРИКЛАДНА	ИНОТОФ Р.	КА. ЭКОЛОГИ	RI

ПОЛИУРЕТАНЫ – КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ ФОТОХРОМНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.П. Грачев 1 , А.С. Джалмуханова 1 , М.Л. Бубнова 1 , О.В. Венидиктова 2 , В.А. Барачевский 2 , А.В. Павлова 2 , С.А. Курочкин 1,3

¹ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, проспект акад. Семенова, д.1, 142432, Черноголовка, Московская обл., Россия ²Центр фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, ул. Новаторов, д.7а, к.1, 119421, Москва, Россия

³Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, ул. 2-я Бауманская., д.5, с.1, 105005, Москва, Россия

Фотохромные соединения активно используются в различных областях техники, в частности для создания солнцезащитных средств, автоматически изменяющих свое светопропускание в зависимости от освещенности, а также устройств оптической памяти [1-2]. При этом, большое значение имеют свойства полимерных матриц, в которых размещаются фотохромные соединения. В стеклообразных полимерных средах, которые, как правило, применяются для вышеупомянутых изделий, одной из главных проблем является существенное замедление фотохромных превращений вследствие недостаточной молекулярной подвижности.

Был проведен большой цикл исследований, посвященный поиску путей увеличения скорости фотохимических превращений фотохромных соединений стеклообразных полимерах. Завершением В исследований явился синтез фотохромного эластомера - макромолекул полиэтилакрилата, содержащих в цепи фотохромные соединения. Это позволило локализовать все молекулы фотохромного соединения в зонах с повышенной молекулярной подвижностью. Введение добавок такого фотохромного эластомера в полиметилметакрилат позволило увеличить скорость фотохимических превращений в стекле более, чем на порядок [3]. Однако, использование эластомеров в качестве очагов с повышенной молекулярной подвижностью ограничено концентрацией вводимой добавки (около 3 %), так как превышение указанного предела приводит к существенному снижению оптических характеристик стеклообразного полимера.

И, наконец, получить фотохромные материалы, характеризующиеся высоким уровнем светочувствительности и скорости термической

релаксации, можно, используя в качестве полимерной матрицы сами эластомеры, обладающие большим свободным объемом при температуре эксплуатации, в частности, полиуретаны (ПУ) [4-6]. На основе полиуретанов, благодаря высокому уровню адгезии к различным материалам, могут быть организованы фотохромные слои для камуфляжных покрытий, а также многослойных энергосберегающих пленочных покрытий на остеклении жилых и производственных помещений, транспортных средств и др.

Ранее были проведены исследования [6-7] полиуретановых пленок на основе изофорондиизоцианата (ИФДИ) и олигодиола - полифурита $(\Pi\Phi$ -1000), в которые вводили фотохромное соединение (ΦC) спирооксазин с гидроксильной группой 1,3-дигидро-9'-гидрокси-1,3,3триметилспиро[2H-индол-2,3'-[3H]нафто[2,1-b][1,4]оксазин] (Φ C-1). В состав полимеризационной композиции вводились также сшивающие агенты: полифункциональный олигоизоцианурат (ОИЦ) – продукт частичной циклотримеризации ИФДИ с 30 % конверсией изоцианатных трифункциональный триэтаноламин тетрафункциональный диэтилтолуолдиамин (Этакюр-100). В результате были получены полиуретановые пленки, отвержденные ОИЦ (ПУ-ОИЦ), ТЭА (ПУ-ОН), и Этакюр-100 (ПУ-NН). Кроме того была изготовлена фотохромная пленка без сшивающего агента (ПУ-1). Результаты исследований спектрально-кинетических характеристик фотохромных превращений ФС-1 в различных полиуретановых матрицах приведены в табл. 1.

Таблица 1. Спектрально-кинетические характеристики образцов

фотохромных полимерных пленок

фотомрожным полимерным именек								
Шифр обр.	λ_A^{Makc} $(D_A),$ HM	$\lambda_{ m B}^{ m makc} \ (\Delta D_{ m B}^{ m \phiot}), \ m HM$	$\Delta D_B^{\phi o au} / D_A$	k ₁ , c ⁻¹	k ₂ , c ⁻¹	A_1/A_2	τ _{1/2} , c	E' ₂₀ ° _C , МПа
ФС-1 в ацетоне	345 (1,84)	600 (0,086)	0,047	0.5	0,003	2,1	2,3	
ПУ-1	345 (1,89)	600 (0,147)	0,077	0,191	0,033	1,8	6	
ПУ- NH-1	347 (2.31)	600 (0.062)	0.027	0.127	0.005	2.7	8.5	
ПУ- ОН-1	343 (1.70)	600 (0.107)	0.063	0.123	0.006	3.3	8.6	
ПУ- ОИЦ-1	347 (2.20)	600 (0.046)	0.021	0.029	0.001	0.5	210	
ПУ- NH-2	347 (2.30)	600 (0.070)	0.030	0.106	0.004	2.2	10.3	

ПУ- ОН-2	346 (1.82)	600 (0.054)	0.030	0.104	0.002	1.8	12.0	
ПУ- ОИЦ-2	342 (1.64)	600 (0.290)	0.175	0.121	0.011	5.2	7.0	
ПУ- NH-3	344 (2.30)	600 (0.330)	0.140	0.157	0.008	2.8	8.1	730
ПУ- ОН-3	344 (2.25)	600 (0.150)	0.065	0.174	0.007	3.8	5.7	410
ПУ- ОИЦ-3	344 (1.83)	600 (0.140)	0.075	0.201	0.014	6.3	3.5	390

<u>Примечание:</u> λ_A и λ_B — длины волн максимумов полос поглощения исходной и фотоиндуцированной форм ФХ, соответственно; D_A -оптическая плотность в максимуме полосы поглощения исходной формы; $\Delta D_B^{\phi o \tau}$ —изменение оптической плотности в максимуме полосы поглощения фотоиндуцированной мероцианиновой формы В; $\tau_{1/2}$ — время, за которое равновесная оптическая плотность в максимуме полосы поглощения мероцианиновой формы В снижается в два раза в темноте; скорость обесцвечивания мероцианиновой формы В в темноте описывается биэкспоненциальным уравнением $D(t) = A_1 \cdot e^{-k_1 \cdot t} + A_2 \cdot e^{-k_2 \cdot t}$, константы скорости которого k_1 и k_2 , предэкспоненты — A_1 , A_2 .

Фотохромные пленки ПУ-NH-1, ПУ-ОН-1, ПУ-ОИЦ-1 были получены путем обработки поверхности соответствующего недоотвержденного полиуретанового форполимера с избыточными изоцианатными группами раствором ФС-1, содержащего гидроксильную группу способную реагировать с изоцианатными группами. Из анализа спектрально-кинетических характеристик следует, что самая низкая скорость фотохимических превращений наблюдается в образце ПУ-ОИЦ-1. По-видимому, большая часть ФС-1 ковалентно связана со сшитой полимерной матрицей через фрагменты полифункционального ПУ-NН-2. ПУ-ОН-2. ОИШ. образцах ПУ-ОИЦ-2. гидроксилсодержащий спирооксазин вводился в исходную реакционную систему, поэтому ФС-1 равномерно распределен в объеме полимера. И, наконец, в образцах ПУ-NН-3, ПУ-ОН-3, ПУ-ОИЦ-3, ВРПУ-3, где фотохромное соединение вводилось в предварительно полностью отвержденную матрицу без свободных NCO-групп, нет ковалентного связывания ФС-1 с полимерной матрицей, и фотохромное соединение свободно распределялось в объеме полимера.

На основании данных, приведенных в таблице, можно сделать следующие выводы. При ковалентном связывании ФС-1 с матрицей по изоцианатным группам скорости фотохимических превращений зависят

от способа введения ФС. При свободном распределении ФС в объеме полностью отвержденного полимера скорости фотохимических превращений не существенно отличаются от скорости в растворителе и коррелируют с модулем упругости полимерной матрицы.

При изготовлении всех представленных в таб. 1 фотохромных полиуретановых пленок использовались органические растворители (толуол, гептан, ацетон), что с позиций экологии не вызывает положительной реакции при использовании больших объемов таких композиций. Был предложен вариант полиуретановой матрицы, полученной из водоразбавляемой суспензии.

ПУ, как и большинство полимерных материалов, не растворяются в воде, так как являются гидрофобными. Введение в структуру ПУ гидрофилирующих агентов - диаминов или диолов, содержащих сульфоили карбоксильные группы, приводит к гидрофилизации синтезируемого полимера. Наиболее часто используемым гидрофилирующим агентом является 2,2-диметилолпропановая кислота (ДМПА) [7, 8], в химической структуре которого присутствуют три функциональные группы с подвижным атомом водорода: две первичные гидроксильные и одна карбоксильная.

Синтез водоразбавляемого полиуретана (ВРПУ) представлен на схеме 1.

ОСИ
$$\sim$$
R \sim NCO + HO OH + HO \sim R \sim OH ИФДИ НО НО ОН + H₂N NH₂ NH₂ \sim OH \sim NH₂ \sim NH₂ \sim OH \sim NH₂ \sim NH₂ \sim NH₂ \sim OH \sim NH₂ \sim NH₂

Синтез на основе ИФДИ, ПФ-1000, ДМПА и удлинителя цепи 1,2-пропандиамина (ПДА) проводили в две стадии [9], предварительно нейтрализовав карбоксильные группы ДМПА с использованием триэтиламина (ТЭА). На первой стадии получали гидрофилированный макродиизоцианат при соотношении реакционноспособных групп [NCO]/[ОН] \sim 1.8. На второй стадии синтеза ВРПУ проводили удлинение цепи с помощью ПДА и одновременное диспергирование ПУ в воде. Пленки ВРПУ получали методом полива. На гладкую поверхность тефлоновой подложки наносили дисперсию ВРПУ. По истечении 2 часов

при комнатной температуре на подложке образуется прозрачная пленка, которую помещали в сушильный шкаф (T = 60°C) на 5 часов, затем ещё 3 часа образец досушивался в вакуумном шкафу при T = 50°C.

Массовую долю нелетучих веществ в дисперсии (сухой остаток) определяли методом гравиметрического анализа. Сухой остаток в дисперсии составлял 25%.

Были изготовлены 2 варианта фотохромных пленок: введением раствора ФС-1 в дисперсию ВРПУ с последующей сушкой (ВРПУ-2) и обработкой полностью высушенного образца пленки раствором ФС-1 (ВРПУ-3). Спектрально-кинетические характеристики пленок приведены в таб. 2. Из результатов, приведенных в таблице видно, что скорости фотохромных превращений ФС-1 в пленках, полученных из ВРПУ, выше, чем в исследованных ранее полиуретановых матрицах (табл. 1).

Табл. 2. Спектрально-кинетические характеристики фотохромных пленок на основе ВРПУ

Шифр обр.	λ_A^{Makc} $(D_A),$ HM	$\lambda_{B}^{ ext{makc}} \ (\Delta D_{B}^{\phi ext{ot}}), \ ext{HM}$	$\Delta D_B^{\phi o ext{o}}/D_A$	k_1, c^{-1}	k ₂ , c ⁻¹	A_1/A_2	τ _{1/2} ,
ВРПУ-2	360 (2.04)	600 (0.050)	0.025	0.222	0.008	8.9	4.1
ВРПУ-3	354 (2.20)	600 (0.110)	0.050	0.284	0.012	6.9	3.1

Представляло интерес проверить поведение других фотохромных полиуретановых соединений матрицах. Были исследованы спектрально-кинетические характеристики фотохромных еще относящихся к разным классам (спирооксазины, спиропираны и хромен), формулы которых приведены ниже, в матрице ВРПУ (таб. 3).

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_3

Табл.3. Спектрально-кинетические характеристики ФС (представлены наиболее интенсивные полосы поглощения)

Соеди нение	Раствор. /полимер	λ _A ^{макс} HM	DA	λ _В макс HM	$\Delta D_{B}^{\phi o au}$	k _{A-B} , c ⁻¹	k _{B-A} , c ⁻¹	τ _{1/2} ,
SNO-1	Ацето- нитрил	317	0,68	604	0,056	1,85	1,38	0,5
	ВРПУ	319	0,46	607	0,054	$k_1 = 0.72$ $k_2 = 0.085$	k ₁ =3,98 k ₂ =0,24	0,5
SNO-7	Ацето- нитрил	218	1,27	611	1,57	0,093	0,026	27,6
	ВРПУ	272 300	1,15 1,11	620	2,44	$k_1=0,12$ $k_2=0,032$	0,011	60,4
SBP-4	Ацето- нитрил	286	0.36	579	0,95	0,08	0,032	21,6
	ВРПУ	284	0,81	575	0,93	0,081	0,0018	346
SBP-11	Ацето- нитрил	244	0,77	557	1,36	k ₁ =0,046 k ₂ =0,015	0,0036	190,5
	ВРПУ	269	0,93	558	1,02	k ₁ =0,17 k ₂ =0,066	0,0018	375
Gray-2	Ацето- нитрил	305	1,39	581	0,46	k ₁ =0,184 k ₂ =0,577	0,195	3,6
Gray-2	ВРПУ	310	3,14	589	0,8	k ₁ =0,322 k ₂ =0,078	k ₁ =0,08 k ₂ =0,016	10,2

<u>Примечание:</u> k_{A-B} , c^{-1} и k_{B-A} , c^{-1} — константы скорости фотоокрашивания под действием УФ излучения и темнового обесцвечивания, соответственно.

Анализ полученных данных позволяет говорить о том, что в ВРПУ матрице фотохромные свойства у исследованных классов соединений сохраняются, скорости фотоокрашивания сопоставимы или почти не отличаются от скорости фотоокрашивания в растворах. Скорость темновой релаксации почти у всех исследованных соединений в пленке ВРПУ замедляется примерно в два раза по сравнению с растворами.

Проведенное 10-цикличное исследование показало, что светостойкость ФС в матрице ВРПУ выше, чем в растворах. Методом атомно-силовой микроскопии исследована топография поверхности пленок ФС-ВРПУ и показано, что она представляет собой зернистую структуру со средним размером зёрен от 400 до 800 нм.

Таким образом, можно заключить, что полиуретановые матрицы могут представлять большой интерес для создания фотохромных материалов различного назначения.

Работа выполнена по государственным заданиям Министерства науки и высшего образования РФ № гос. регистрации AAAA-A19-119041090087-4 в рамках темы № 0089-2019-0008, № гос. регистрации AAAA-A19-119040590066-7 в рамках темы № 0026-2019-0020 и № гос. регистрации AAAA-A19-119040490079-8 в рамках темы № 0026-2019-0021. Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Список использованных источников

- 1. Koda T., Obara A., Watanabe T., Miyata S. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. № 2. P. 638.
- 2. Kuriki K., Kobayashi T., Imai N., Tamura T., Nishihara S., Nishizawa Yu., Koike A. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. № 3. P. 331.
- 3. Грачев В.П., Бакова Г.М., Алдошин С.М., Махонина Л.И., Горелик А.М., Юрьева Е.А., Барачевский В.А., // Изв. АН., Сер.хим., 2011, № 7 с. 1446-1452.
- 4. Zheng Y., Zhang X., Li J. // Journal of Macromolecular Science, Part A. 2015. V. 52. № 10. P. 942.
 - 5. Bao L., Sun J., Li Q. // J. Polym. Res. 2014. 21:575
- 6. Grachev V.P., Dzhalmukhanova A.S., Yurieva E.A., Kurochkin S.A., Barachevsky V.A., Gorelik A.M., Zaichenko N.L., Aldoshin S.M. // Russian Chemical Bulletin. 2018. V. 67, No. 3, P. 535
- 7. Li J., Zheng W, Zeng, W.B., Zhang D., Peng X. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 307. P. 255.
- 8. Yang J.J., Yang W.L., Wu Q.Y., Zhang J.N., Wu M.Y. // Advanced Materials Research, 2014. V. 915-916. P. 742.
- 9. Karpov, S. V., Dzhalmukhanova, A. S., Chernyayev, D. A., Lodygina, V. P., Komratova, V. V., Badamshina, E. R. // Key Engineering Materials, 2020. V. 869, P. 508

ФОТОЭЛЕКТРОХРОМНЫЙ ЭЛЕКТРОД ОКСИДА ВОЛЬФРАМА С УЛУЧШЕННЫМИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ И ЭЛЕКТРОХРОМНЫМИ СВОЙСТВАМИ

А.В. Щегольков 1,2 , М.С. Липкин 2 , А.В. Щегольков 1

¹ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», ул. Советская, д.106, 392000, Тамбов, Россия ул. Советская, д.106, 392000, Тамбов, Россия ²ФГБОУ ВО «ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова», ул. Просвещения, д.132, 346428, Ростовская обл., Новочеркасск, Россия

B статье приводятся исследования электрохромных пленок WO_3 , полученных электрохимическим (катодным) осаждением, с улучшенными электрохимическими и электрохромными свойствами для оптических приложений. Фотоэлектрохромные пленки WO_3 для технологии «умного» стекла, имели высокоэффективное окраишвание $53,33~{\rm cm}^2\cdot{\rm K}\pi^{-1}$, электрохромное переключение до 3 мин при низком энергопотреблении до 3 B, светопропускание не менее 75% в обесивеченном и до 5~% в активированном состоянии.

Ввеление

Энергосбережение и связанное с ним повышение энергетической эффективности является актуальным направлением развития жилищного сектора в России [1]. Инновационные энергосберегающие решения направлены на создание новых или на совершенствование имеющихся технологий, связанных с применением функциональных материалов, позволяющих экономить ресурсы [2]. Одним из таких технологических решений — экономия электроэнергии на кондиционирование и вентиляцию летом и уменьшение потерь тепла в холодное время года за счёт энергосберегающей технологии электрохромного стекла, так называемое «умное» стекло [3].

Оксиды переходных металлов, в частности оксид вольфрама (WO₃) наиболее востребованные и перспективные электрохромные материалы в технологиях «умного» стекла и устройств на их основе [4-6]. Эффективная и надежная эксплуатация электрохромного устройства основывается на разработке композиционного материала (пленки) с гибридной структурой, обладающей защитным слоем от негативного воздействия солнечного излучения и высокими требованиями к эксплуатационным свойствам, к которым относятся количество электрохромных переключений между обесцвеченным и окрашенным

состоянием (жизненный цикл), максимальное светопропускание в обесцвеченном состоянии, эффективность окрашивания, время электрохромного переключения или скорость электрохимической реакции [6,7]. В этой связи, получение пленок на основе оксидов вольфрама является актуальной задачей исследования.

Для достижения поставленной цели в настоящей работе были решены следующие задачи:

- получение электрохромных пленок WO₃;
- исследование электрохимических и электрохромных свойств пленок WO_3 .

Методы и материалы

Материалы

В работе использовались следующие материалы: нанопорошок вольфрама W (чистота 99,55 %, не более 70 нм, удельная площадь поверхности 6 м²/г) ООО «Плазмотерм» (Москва, Россия); пероксид водорода (37 % $\rm H_2O_2$) ООО «Плазмотерм» (Москва, Россия); ІТО-стекло (оксид (III) индия ($\rm In_2O_3$)0,9 – ($\rm SnO_2$)0,1 – удельное поверхностное электрическое сопротивление ~ 25 Ом/ \square) Sigma-Aldrich (Германия); изопропиловый спирт ($\rm C_3H_8O$) (абсолютированный с массовой долей изопропонола $\sim 99,93\%$) ООО «Плазмотерм» (Москва, Россия); ацетон (СН3-C(O)-СН3) ООО Лимпэк (Санкт-Петербург, Россия).

Методика получения пероксивольфрамовой кислоты для катодного осаждения WO_3

Электролит для электрохимического осаждения WO_3 был приготовлен на основе 25 ммоль пероксивольфрамовой кислоты (ПВК). Для этого, металлический порошок W массой $\sim 0,287$ г растворяли в 3 мл 30 % H_2O_2 . 30-ти % изопропиловый спирт использовали в качестве буферной добавки в 25 ммоль ПВК для замедления окисления продуктов реакции.

Методика исследования оптических свойств пленок WO3

Спектры светопропускания измеряли с помощью спектрометра Ava Spec-ULS2048CL-EVO-RS (Нидерланды). ITO-стекло очищенное и обезжиренное, помещали в электрохимическую ячейку, наполненную $0.5M\ H_2SO_4$, в которой проводили испытания электрохромного устройства. Согласно спектрам электрохромного переключения, можно оценить изменение светопропускания до (рисунок 1a) и после (рисунок 1b0) нанесения пленки 1b10 на прозрачную подложку, равное 1b20 г.

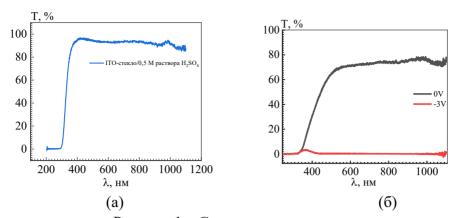
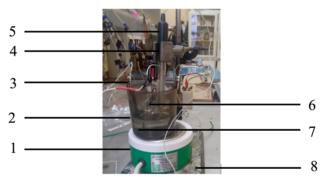


Рисунок 1 — Спектр светопропускания: а) - ITO-стекло до электроосаждения WO_3 ; б) - ITO-стекло после электроосаждения WO_3

Метод электрохимического (катодного) осаждения

Перед нанесением пленок WO_3 , электрод ITO-стекло обезжиривали, при этом поверхность размером 5×5 см последовательно промывали в ацетоне и дистиллированной воде. Электрохимическое восстановление WO_3 на ITO-электроде осуществлялось при постоянном потенциале -0.5 В. Для лучшей диффузии, полученный электролит перемешивали магнитной мешалкой (рисунок 2), что улучшало перенос ионов в прикатодном слое.



- 1 магнитная мешалка ПЭ-6110; 2 электрохимическая ячейка;
- 3 анод; 4 держатель; 5 электрод сравнения Ag/AgCl в 3M KCl;
- 6 рабочий электрод (ІТО-стекло); 7 раствор ПВК; 8 штатив Рисунок 2 Изображение катодного осаждения электрохромной пленки WO_3

В качестве анода использовали графитовую фольгу, обеспечивающую наилучший перенос электронов за счет высокой электропроводности. Графитовая фольга закреплялась противоположно

рабочему электроду (ІТО-стекло), электрод сравнения Ag/AgCl в 3M KCl (E_{xcs} =0,202 B), располагался между вспомогательным и рабочим электродом. Количество электролита, необходимого для получения осадка WO_3 при электрохимическом (катодном) осаждении, наливали в расчете на полное погружение рабочего электрода в его объёме. В процессе образования осадка, концентрация катионов в объеме ПВК уменьшалась.

Экспериментальные результаты

Полученный электрохромный слой WO3, нанесенный на ITOэлектрод в результате катодного осаждения и высушенный при температуре +40 °C имел жёлтый цвет (рисунок 3).



1 — электрохромная пленка WO3; 2 — ITO-слой Рисунок 3 — Изображение электрохромной пленки WO3 размером 5×5 см

Электрохромная пленка WO_3 была исследована с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА) при скорости развертке потенциала 20-50 мВ/с (рисунок 4).

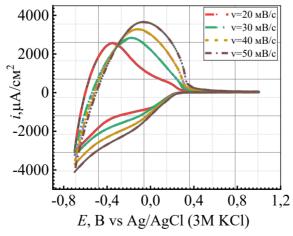


Рисунок 4 – ЦВА-результаты пленок WO₃ снятые в 0.01 М H₂SO₄

Механизм электрохимического накопления ионов и электрического заряда (электронов) при электрохромных переключениях пленок WO_3 можно разделить на две стадии:

- 1) изменение емкости двойного электрического слоя (ДЭС);
- 2) диффузия ионов.

Взаимосвязь между пиком тока и скоростью развертки потенциала выражается следующим образом:

$$i = av^b \tag{1}$$

где i — максимальный ток, μ A; ν — скорость сканирования, мВ/с; a и b — коэффициенты.

Формулу (2) можно записать в следующем виде:

$$\lg i = b \lg v + \lg a \tag{2}$$

Исходя из (2) значение b может быть вычислено из наклона прямой $\log i - \log v$. При b равным 0,5, электрохимический процесс происходит за счет диффузии катионов, в случае если b близко к 1 электрохимический процесс управляется емкостью ДЭС [8]. В соответствии со значениями ЦВА при скоростях развертки потенциала 20-50 мВ/с и соответствующим максимальным током i, получено значение $\lg i - \lg v$. Затем производилось логарифмирование и аппроксимация, полученные значения сведены в таблицу 1. На основании полученных данных построена и аппроксимирована графическая зависимость (рисунок 5).

Таблица 1 – Параметры электрохромной пленки WO₃, полученной электрохимическим (катодным) осаждением

No	v, мВ/c	lgv, мВ/с	іпк, мкА	lgi, мкА	1gi - 1gv
1	20	1,30	1386,53	3,14	1,84
2	30	1,47	1720,51	3,23	1,75
3	40	1,60	1969,61	3,29	1,69
4	50	1,69	2224,33	3,34	1,64

Согласно (2), наклон прямой b для электрода WO₃ равен 0,5. Это значение явно показывает, что электрохимическая реакция обусловлена диффузией катионов, управляемой за счет изменения заряда на электродах. Интеркалирование заряда в пленку посредством диффузии приводит к изменению цвета от прозрачного до синего и темно-синего.

Форма ЦВА одинакова (рисунок 4), однако плотность тока увеличивается с повышением скорости сканирования, что в свою очередь указывает на диффузионную природу внедрения заряда, поскольку известно, что площадь под кривой прямо пропорциональна количеству интеркалированного заряда в пленку.

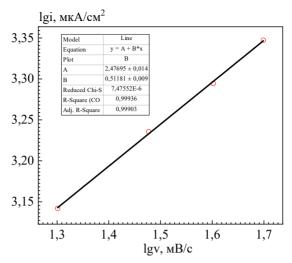


Рисунок $5 - \Gamma$ рафик наклона линейной кривой $\lg i - \lg v$ пленок WO_3

На рисунке 6 показана зависимость ЦВА пленки WO_3 на электроде от времени цикла. Время цикла около 3 мин, при этом время на окисление значительно больше, чем время на восстановление пленки, что определяет время электрохромного переключения.

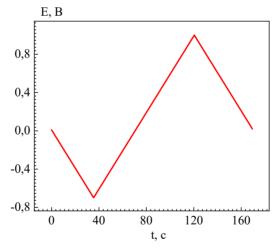


Рисунок 6 – Циклическая хроновольтамперометрия пленки WO₃

Полученные образцы электродных материалов WO_3 продемонстрировали высокую скорость электрохромного переключения, имели высокую стабильность в $0.05~M~H_2SO_4$ при высоком значение светопропускания.

Эффективность окрашивания (CE) является важным параметром для оценки производительности электрохромной пленки. Это отношение

изменения оптической плотности (OD) к плотности заряда (Q) на единицу площади поверхности, которые интеркалированы в электрохромный материал, в соответствии с (3) и (4):

$$CE = \frac{\Delta OD}{O},\tag{3}$$

$$\Delta OD = \log\left(\frac{T_b}{T_c}\right),\tag{4}$$

где T_b и T_c — светопропускание в обесцвеченном и окрашенном состоянии соответственно.

Согласно рисунку 7, эффективность окрашивания CE для электрохромной пленки WO₃ равнялась 53,33 см²·Кл⁻¹.

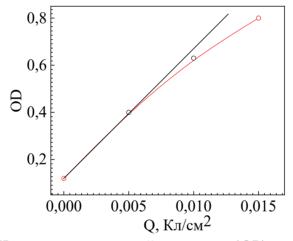


Рисунок 7 — Изменение оптической плотности (OD) в зависимости от плотности заряда Q пленки WO_3

Высокая эффективность окрашивания означает, что переключения необходимо электрохромного низкое потребление энергии на единицу площади в окрашенном состоянии. Улучшение эффективности окрашивания показало, что электрохромная пленка WO₃ может быстро включать в свою структуру ионы при том же потенциале в электрохимических реакциях, благодаря чему достигалось быстрое изменение цвета. Электрохромные пленки WO₃ обладают хорошим проводящей подложке, что способствует контактом к интеркаляцией ионов. Таким образом, улучшение электрохромных свойств пленок WO₃ обусловлено быстрым переносом ионов и электронов в структуру.

Основные выводы и результаты

- 1. Электрохромная пленка WO₃, полученная электрохимическим (катодным) осаждением, обладала быстрым электрохромным переключением до 3 мин и низким энергопотреблением до 3 В.
- 2. Электрохромная пленка WO₃ на прозрачной поверхности ITOэлектрода имела высокие оптические свойства, светопропускание в обесцвеченном (прозрачном) состояние не менее 75% и окрашенном до 5%.
- 3. Высокая эффективность окрашивания 53,33 см 2 ·Кл $^{-1}$ позволяет рекомендовать электрохромные пленки WO₃ в различных оптических приложениях, в частности в качестве светофильтров и «умного» стекла.

Список использованных источников

- 1. Коршунова, Л.А., Кузьмина, Н.Г., Кузьмина, Е.В. Проблемы энергосбережения и энергоэффективности в России // Известия Томского политехнического университета. -2013. -т.322. -№6. С. 22-25.
- 2. Giuliano, G., Bonasera, A., Arrabito, G., Pignataro, B. Semitransparent Perovskite Solar Cells for Building Itegration and Tandem Photovoltaics: Design Strategies and Challenges // Solar RRL. -2021. -v.5. P.2100702.
- 3. Shchegolkov, A.V., Tugolukov, E.N., Shchegolkov, A.V. Overview of electrochromic materials and devices: scope and development prospects // Advanced materials and technologies. -2020. -v.2. -№18. P. 66-73.
- 4. Granqvist, C.G. Handbook of inorganic electrochromic materials / C.G. Granqvist. Amsterdam: Elsevier, 1995. 651 pp.
- 5. Monk, P.M.S. Electrochromism and electrochromic device / P.M.S. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky. Cambridge University Press, 2007. 512 pp.
- K.A. Щегольков, A.B., Чудов, Получение тонких, высокоэффективных электрохромных пленок на основе наноструктурированных материалов // Технологии и материалы экстремальных условий (прогнозные исследования и инновационные разработки). Звенигород, 10-14 декабря 2018 г. – С. 66-70.
- 7. Щегольков, А.В., Щегольков, А.В. Получение нанокомпозитных электрохромных пленок WO_3/rGO методом спрей-пиролиза на стеклянных подложках ITO // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. -2019. -т. 49. -N23. С. 69-76.
- 8. Song, X., Yan, L., Dai, C., Hao, C., Guo, H., Xie, M., Zhang, Y. Preparation of complementary electrochromic devices with WO₃/PANI and NiO/PB double-hybrid electrodes // Journal of Materials Science: Materials in Electronics.- 2022. -y 33. P. 8292-8304.

ВОЗМОЖНОСТИ МАЛЫХ КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ ДЛЯ МОНИТОРИНГА ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ СИТУАЦИЙ В РАЗЛИЧНЫХ ГЕОСФЕРАХ ЗЕМЛИ

В.О. Скрипачев

ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет», проспект Вернадского, д.78, 119454, Москва, Россия

Исторический путь развития космической техники демонстрирует постоянное ее совершенствование и усложнение решаемых задач. Основное внимание уделяется развитию прикладной космонавтики, повышению целевой эффективности бортовой научной аппаратуры (БНА) космических аппаратов (КА). Наблюдается тенденция уменьшения массово-габаритных характеристик КА путем применения унифицированных базовых конструкций (платформ и их элементов), что сказывается на уменьшении стоимости, как самих КА, так и услуг по их попутному или групповому запуску и управлению.

Особое внимание уделяется классу малоразмерных КА (МКА) массой до 500 кг, наиболее пригодных не только для решения научно-исследовательских и прикладных задач, испытаний новых приборов, конструкций и перспективных информационных космических технологий, но и для создания космических кластеров, обеспечивающих реальные преимущества при развертывании орбитальных группировок. МКА становятся основным инструментом космического компонента исследования окружающей среды — дистанционное зондирование поверхности Земли (ДЗЗ), исследования всех ее геосфер (литосфера, гидросфера, атмосфера, ионосфера, магнитосфера).

В последние годы разработчики космической техники сосредоточили свое внимание на создании КА класса микро- (массой 10-100 кг) и нано- (массой 1-10 кг). «Рои» таких малоразмерных КА претендуют на особую нишу в задачах аварийного спасения и телекоммуникаций, а также исследования окружающей среды и ДЗЗ.

Мировая тенденция к широкому применению микро-КА и нано-КА обусловлена следующими предпосылками:

- стимулирование разработки и ускорение внедрения перспективных технологий управления КА и передачи данных;
 - стимулирование работ по миниатюризации БНА;
- расширение сферы научно-технической и коммерческой деятельности;

- интеграция в мировое сообщество разработчиков перспективной космической техники;
- содействие процессу подготовки молодых специалистов и кадров высшей квалификации.

Создание орбитальных группировок на базе мини-КА и микро-КА сопряжено с необходимостью поиска оптимального решения по выбору высоты орбиты, от чего существенно зависит их срок активного существования. Расчеты, выполненные с участием автора, показывают, что для нано-МКА, выполненного, например, форм-фактором 3U - «тройной- CubeSat» (пример показан на рисунке 1), массой до 4 кг на околополярной орбите высотой 350-450 км с наклонением от 70 до 80 градусов при спокойном Солнце и магнитосфере Земли, срок активного существования такого микро-МКА будет 5-20 месяцев.

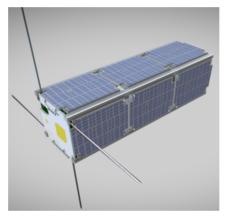


Рисунок 1 - MKA Cubesat 3U компании ГЕОСКАН

Моментом прекращения существования принято считать время достижения критической высоты 110 км. Учитывая предельно возможную продолжительность безотказной работы радиоэлектронных компонентов и сравнительно невысокую стоимость изготовления и группового или попутного запуска нескольких микро-МКА, такой срок активного существования можно считать вполне приемлемым.

Наиболее востребованными спутниковыми данными ДЗЗ являются данные, получаемые оптико-электронными системами (ОЭС). Поэтому особое внимание вызывает необходимость выбора оптико-электронной системы для нано-МКА.

Массогабаритые параметры ОЭС, обеспечивающие пространственное разрешение для ДЗЗ 1...4 км/пиксел не только дешевле иных, но и вполне «вписываются» в возможности платформы нано-КА. Однако столь низкое пространственное разрешение ОЭС востребовано разве что в задачах метеорологии в части наблюдения

облачного покрова, что позволит такие KA считать не более чем дополнением к орбитальной группировке «больших» KA метеорологического назначения.

ОЭС с разрешением 50-700 метров мало востребованы и не смогут найти своего потребителя. Наиболее востребованным для задач, например, сельского или лесного хозяйств (несанкционированные вырубки, вегетационные индексы), МЧС (разливы рек, пожары) и ряда других являются данные ДЗЗ с высоким пространственным разрешением 2-10 метров. Однако, такие ОЭС не только дороги, сравнительно тяжелы для возможной установки на нано-МКА форм-фактора CubeSat, имеют сравнительно небольшой угол обзора, но и приведут к существенному объему данных, необходимость передачи которых на наземные пункты приема породит уже иные конструктивные проблемы. Зависимость ширины полосы обзора L от высоты и угла обзора аппаратуры приведена на рисунке 2.

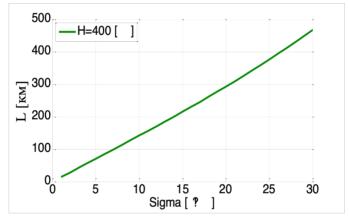


Рисунок 2 - Зависимость ширины полосы обзора L от угла обзора аппаратуры для высоты 400 км

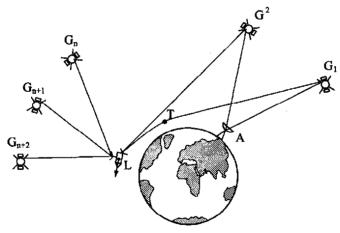
Стабилизацию положения в пространстве микро-КА, не имеющих собственных корректирующих двигательных установок, может обеспечивать система, состоящая из трех магнитоторсионных катушек, которая не только стабилизирует МКА относительно линий магнитного поля Земли, но и позволяет замедлять колебания и остановить его вращение. Однако такая система энергозатратна, поэтому в экономии ресурса бортовых источников питания можно ограничиться пассивной тросовой системой стабилизации, что создаст дополнительный резерв по массе и электропитанию.

Представляется целесообразным в составе бортовой научной аппаратуры микро-КА и нано-КА при наличии резерва по массе и электропитанию наряду с ОЭС для ДЗЗ иметь и приборы для

геофизических наблюдений (за ионосферой, магнитосферой, потоками энергичных частиц). Так, например, отечественными исследователями накоплен необходимый опыт диагностики ионосферы по сигналам КА глобальных навигационных спутниковых систем (ГНСС) [1].

Глобальное распределение и сезонные вариации параметров спорадических слоев ионосферы, представляют существенный практический интерес и могут быть исследованы с помощью сигналов ГНСС ГЛОНАСС/GPS/Galileo и др. с использованием метода радиозатменных наблюдений, где параметры ионосферы определяются посредством оценки характеристик сигналов навигационных КА [2, 3]. Схема метода радиозатменных наблюдений показана на рисунке 3.

Реализация метода требует разработки малогабаритных бортовых антенн с диаграммой направленности в азимутальной плоскости порядка $60^{\circ}...90^{\circ}$ и в вертикальной плоскости $20^{\circ}...30^{\circ}$. При этом антенна должна иметь высокий коэффициент усиления и возможность принимать опорные сигналы от десяти или более навигационных КА. В целом бортовой навигационный приемник должен обеспечивать получение таких параметров сигналов ГНСС как псевдодальность, псевдофаза, доплеровский сдвиг и мощность сигнала или значения сигнал/шум, измеряемые приемником для выполнения фазовых измерений [4].



 G_1 — затмеваемый навигационный КА;

 G_2 — опорный навигационный КА;

L — малый КА, с навигационным приёмником ГНСС;

 $G_n \dots G_{n+2}$ — навигационные КА, по сигналам которых МКА определяют навигационные параметры;

А — наземная станция приема и обработки данных

Рисунок 3 - Схема реализации радиозатменного метода диагностики ионосферы по сигналам НКА [3, 4]

Автором разработано и прошло госрегистрацию специальное ПМО для обработки данных, поступающих от навигационных приемников (наземных и бортовых), позволяющее вычислять полное электронное содержание по трассам приема сигналов навигационным приемником от КА ГНСС [5]. При реализации такой технологии одновременно несколькими мини-КА представляется возможность воссоздать квазиглюбальную характеристику ионосферы Земли.

Предлагаемый вариант, как в целях геофизических исследований, как и ДЗЗ, целесообразно реализовывать в виде функционирующих на орбите нескольких распределенных по орбитам кластеров (групп), состоящих каждый из 3-5 «ведомых» микро-КА или нано-КА и одного «ведущего» МКА, обеспечивающего как управление «ведомыми», так и связь с наземным пунктом управления и приема данных (рисунок 4). Такое построение орбитальной группировки позволит применять дешевые малоресурсные нано-КА, а выход и строя даже нескольких аппаратов позволит системе существовать и выполнять свои целевые задачи.

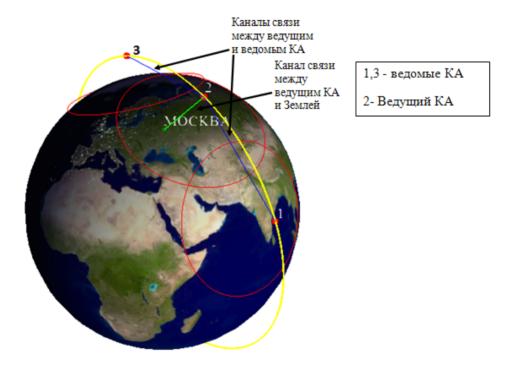
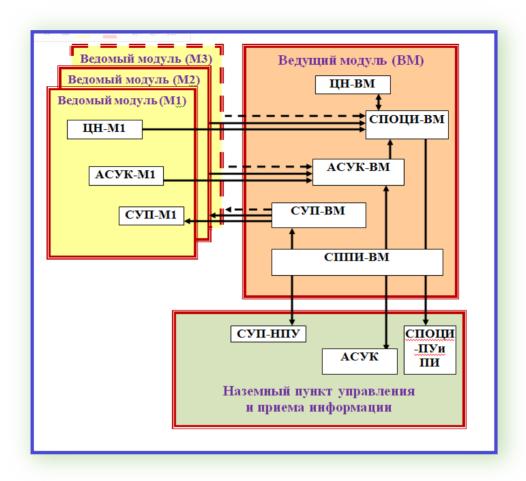


Рисунок 4 - Размещение кластера на орбите

На рисунке 5 представлен вариант функциональной структуры кластера.



АСУК – автоматизированная система управления кластером

СППИ – система приема-передачи информации

СУП – система управления полетом

СПОЦИ – система приема и обработки целевой информации НПУиПИ – наземный пункт управления и приема информации

ЦН – целевая нагрузка

Рисунок 5 - Функциональная структура спутникового кластера

Следует отметить, что еще несколько лет тому назад в США 10 университетов заявили о 100 проектах, касающихся нано-КА. Это говорит о том, что американская наука и даже государственные ведомства давно прошли стадию теоретического осмысливания целесообразности и возможности осуществления подобных проектов и начинают осуществлять крупномасштабное наступление в области

новейших технологий. При этом военный аспект, как обычно, оказывается превалирующим.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям (ФСИ) в рамках Договора 94C2/MOJ/73887 от 25.03.2022г.

Список использованных источников

- 1. Скрипачев В. О., Яковлев О. В. Использование информационных ресурсов глобальных навигационных спутниковых систем для мониторинга ионосферы // Современные информационные технологии и ИТ-образование / Сборник избранных трудов VIII Международной научно-практической конференции. Под ред. проф. В.А. Сухомлина. ИНТУИТ.РУ Москва, 2013. С. 562–566.
- 2. Arras, C.; Wickert, J.; Jacobi, C.; Heise, S.; Beyerle, G.; Schmidt, T. A global climatology of ionospheric irregularities derived from GPS radio occultation. Geophys. Res. Lett. 2008, 35, L14809.
- 3. Яковлев О., Павельев А., Матюгов С. Спутниковый мониторинг Земли: Радиозатменный мониторинг атмосферы и ионосферы. Ленанд. 2022. 206 с.
- 4. Гаджиев Э.В., Скрипачев В.О., Генералов А.Г., Полушковский Ю.А. К вопросу о построении антенн для радиозатменного метода диагностики ионосферы. Тезисы докладов Шестой международной научно—технической конференции «Актуальные проблемы создания космических систем дистанционного зондирования Земли». М.: АО «Корпорация «ВНИИЭМ». 2018. С. 129—131.
- 5. Montenbruck, O., Garcia-Fernandez, M. & Williams, J. Performance comparison of semicodeless GPS receivers for LEO satellites. GPS Solut 10, 249–261 (2006).
- 6. Скрипачев В. О. Программный комплекс для обработки данных ионосферных измерений // Программные продукты и системы. 2013. Т. 104, N 4. С. 213–216.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ СПУТНИКОВОГО СВЧ-РАДИОМЕТРА ПРИ ОЦЕНИВАНИИ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ СИТУАЦИЙ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

В.О. Скрипачев¹, И.В. Суровцева²

¹ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет», проспект Вернадского, д.78, 119454, Москва, Россия ²ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия

Во всем мире интенсивно развиваются различные методы изучения окружающей среды, среди которых важное значение приобрели методы дистанционного зондирования. В связи с этим, все большую актуальность приобретает разработка и внедрение эффективных методов дистанционного обнаружения и контроля экстремальных ситуаций в окружающей среде по диагностическим параметрам, используя технологические возможности спутникового мониторинга.

В данной работе показана реализуемость технологии спутниковой СВЧ-радиометрии при экстремальных ситуациях, связанных с радиоактивным загрязнением окружающей среды и диагностикой сейсмической опасности. Природные явления, определяемые сейсмической активностью, проявляются не только в литосфере и в атмосфере, но и ионосфере, где они диагностируются за несколько часов или дней как до, так и после землетрясения [1].

К настоящему времени объекты ядерного цикла (ОЯЦ), такие как АЭС, предприятия по переработке и хранению отходов и др., получили широкое распространение. Вследствие аварий на предприятиях ядерной энергетики вероятно возникновение радиоактивного заражения местности, приземного слоя атмосферы, воздушного пространства и различных объектов в результате выброса радиоактивных веществ и выпадение их из радиоактивного облака в атмосферу.

Проведенные исследования показали [2-5], что при процессах в системе литосфера-атмосфера-ионосфера происходит изменение газового состава атмосферы. В качестве индикаторов заражения могут быть использованы озон О₃, гидроксильная группа ОН, окислы азота NO и NO₂, а также окись углерода СО, метан СН₄ и другие ионномолекулярные субстанции, изменения концентрации которых свидетельствуют о повышенной ионизации приземного слоя воздуха.

Под действием ионизирующего излучения в приземном слое атмосферы происходит локальный рост температуры, резкое падение влажности воздуха, турбулентность и ионизация. Общая схема названных процессов приведена на рисунке 1.

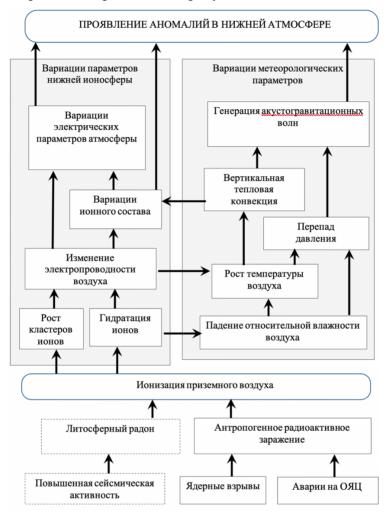


Рисунок 1 — Модель связей в системе литосфера-атмосфера-ионосфера

Уровень потока тепла, выделяемого в результате ионизации пограничного слоя атмосферы при существенном радиоактивном загрязнении, достаточен для регистрации аномальных значений тепла спутниковыми средствами дистанционного зондирования Земли (ДЗЗ), включая СВЧ-радиометры [6].

В мировой практике наблюдаются тенденции в расширении круга решаемых СВЧ-радиометрами задач, выходящих за пределы интересов экологии, гидрометеорологии и смежных с ними областей, связанных с

исследованием климата, природопользования, деятельного слоя океана и др. [7].

Авторами проведен тематический анализ результатов обработки данных японского СВЧ-радиометра AMSR-E космического аппарата (КА) Аqua над регионом АЭС Фукусима в период 08.03.2011-14.03.2011.

Из открытых источников известно, что 11.03.2011 в 14:46 LT зафиксировано землетрясение (9 баллов) в регионе и последовавшее за ним мощное цунами. 11.03.2011 в 18:00-19:30 – авария на АЭС, а в 21:51 определен высокий радиационный фон в районе станции.

КА Aqua с усовершенствованным микроволновым сканирующим радиометром AMSR-Е запущен на полярную солнечно-синхронную орбиту 4 мая 2002 г. Основные характеристики прибора представлены в таблице 1. По данным измерений СВЧ-радиометра AMSR-Е могут быть восстановлены следующие параметры: паросодержание атмосферы, водозапас облаков, интенсивность осадков, скорость приводного ветра, температура поверхности океана, сплоченность ледяного покрова, влажность почвы и др. [8].

Таблица 1 – Характеристики СВЧ-радиометра AMSR-E

Центральная частота, ГГц	Ширина полосы, МГц	Поляризация	Температурная чувствительность, К	Разрешение, км х км
6.925	350	H, V	0.3 K	40x70
10.65	100	H, V	0.6 K	27x46
18.7	200	H, V	0.6 K	14x25
23.8	400	H, V	0.6 K	17x29
36.5	1000	H, V	0.6 K	8x14
89.0	3000	H, V	1.1 K	3x6

Автоматизированная тематическая обработка (рисунок 2) выполнялась для определения и отображения пикселей изображений с аномальными значениями радиояркостной температуры и коэффициента поляризации, обусловленных наличием взаимосвязи радиационных характеристик от геофизических величин в приземной атмосфере, с учетом пространственных и временных параметров.

На рисунке 3 показаны исходные данные СВЧ-радиометра AMSR-E, на основе которых из HDF-файлов были созданы таблицы, графики и текстовые файлы для последующей аналитической оценки.

Результаты тематической обработки распределялись по сформированным папкам (таблица 2).

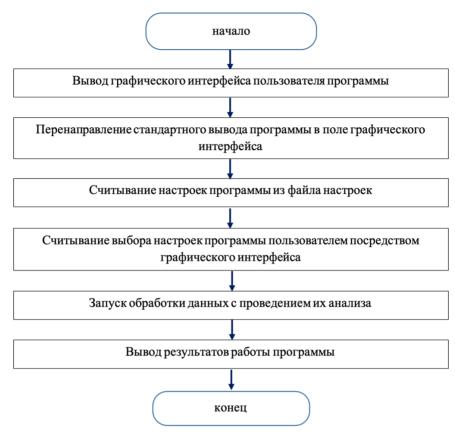


Рисунок 2 — Алгоритм функционирования программного модуля тематической обработки изображений

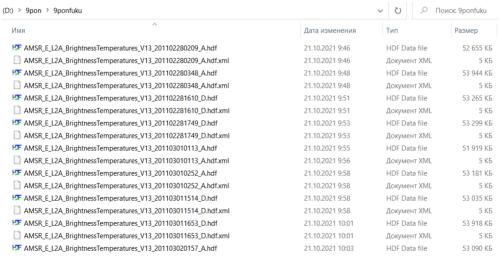


Рисунок 3 – Исходные данные СВЧ-радиометра AMSR-E

Таблица 2 - Результаты обработки данных СВЧ-радиометра

Созданные папки	Результаты		
	таблицы и изображения с коэффициентами		
	поляризации, определяемыми по формуле		
coef_tables	$p = \frac{T_v - T_H}{T_v + T_H}$ по датам и каналам соответствующих		
	поляризаций		
graphics	графики радиояркостных температур и		
grapmes	поляризационных коэффициентов		
roi_img	изображения региона наблюдения		
roi_text	информация о регионе в текстовом виде		
tomn toblog	таблицы и изображения с радиояркостными		
temp_tables	температурами по датам и каналам		

Анализ и оценка результатов выполнялись путем сопоставления географического положения района радиоактивного заражения с пикселями изображений с аномальными значениями радиояркостной температуры и/или коэффициента поляризации, выявленных после тематической обработки. Аномальные значения параметров определялись по алгоритму, представленному на рисунке 4.

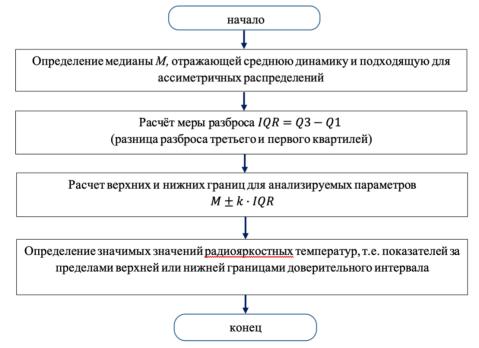


Рисунок 4 - Алгоритм определения аномальных значений радиояркостных температур

Для анализа результатов тематической обработки взяты измерения CBЧ-радиометра AMSR-Е для дневных и ночных пролетов с привязкой к географическим координатам АЭС Фукусима (соответствует центральному пикселю на изображениях).

На частоте 23,8 ГГц в качестве индикаторов заражения рассматривались химические соединения, содержащие гидроксильные группы ОН, и изменчивость коэффициента поляризации (рисунок 5), радиояркостной температуры при горизонтальной/вертикальной поляризациях (рисунок 6) для региона АЭС относительно даты радиационного выброса в результате аварийной ситуации.

На рисунках желтым цветом выделены пиксели, в которых аномальные значения параметров получились за нижней границей доверительного интервала (ДИ), а зеленым — пиксели, для которых значения параметров выше доверительной границы согласно критерию ($x \le 25\%$; $x \ge 75\%$).

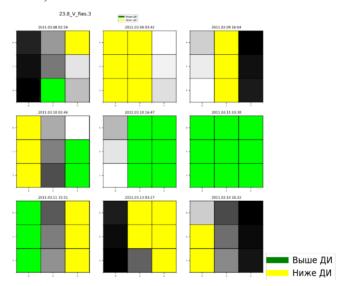


Рисунок 5 — Пиксели изображений с коэффициентом поляризации на частоте 23.8 ГГц в период 08.03.2011-14.03.2011

Временной анализ полученных значений коэффициента поляризации относительно даты аварии 11.03.2011 на АЭС Фукусима показал:

- за 2 дня до аварии в ночные и дневные часы имеются аномальные значения коэффициента поляризации ниже границ ДИ для изучаемого региона, включая территорию станции;
- за сутки до аварии низкие показатели параметра наблюдаются ночью западнее объекта и в северной части региона днем. В других

областях изучаемого региона — высокие значения коэффициента поляризации в дневные часы;

- в день аварии изучаемый параметр сохраняет аномально высокие значения в ночные и дневные часы, за исключением северовостока от объекта;
- через 2 дня после аварии коэффициент поляризации имеет как низкие, так и высокие значения ночью, но не во всем регионе.

На рисунке 6 отображены результаты тематической обработки данных прибора AMSR-E в виде пикселей изображений с радиояркостной температурой при горизонтальной и вертикальной поляризациях на частоте 23.8 ГГц.

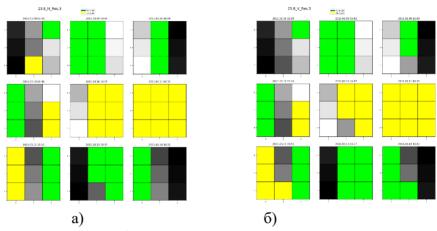


Рисунок 6 - Пиксели изображений с радиояркостной температурой при горизонтальной (а) и вертикальной (б) поляризациях на частоте 23.8 ГГц в период 08.03.2011-14.03.2011

Ежедневных существенных отличий между радиояркостными температурами при разных поляризациях для исследуемого региона АЭС Фукусима не выявлено. Для обеих поляризаций характерны высокие значения параметра за 2 дня до аварии, а накануне в дневные часы и ночные 11.03. — радиояркостные температуры ниже границы доверительного интервала, но днем 11.03. и в последующие сутки — высокий уровень параметра, что совпадает с зафиксированным высоким радиационным фоном в районе станции.

Необходимо отметить, что над территорией АЭС аномальные значения радиояркостной температуры как при горизонтальной, так и при вертикальной поляризациях за 2 суток до и после аварии имеют порядок 75-78%, накануне и в день аварии $\sim 24\%$ за границами доверительного интервала.

Таким образом, рассмотрены причинно-следственные связи в системе литосфера-атмосфера-ионосфера при оценивании экстремальных ситуаций в окружающей среде.

Проведен анализ результатов тематической обработки данных СВЧ-радиометра AMSR-Е для дневных и ночных пролетов над АЭС Фукусима в период 08.03.2011-14.03.2011 с целью определения пикселей изображений с аномальными значениями коэффициента поляризации и радиояркостной температуры при горизонтальной и вертикальной поляризациях.

Получено, что в измерениях прибора на частоте 23.8 ГГц аномальные уровни значимости параметров согласуются с литосферными изменениями, связанными с сейсмической активностью в изучаемом регионе, и как следствие - мощное цунами, авария максимального уровня радиации на АЭС, повышение радиационного фона в слоях атмосферы и заражение окружающей среды.

Результаты тематической обработки показали потенциальную возможность использования данных ДЗЗ, получаемых спутниковым СВЧ-радиометром, для диагностики аварий на ОЯЦ.

Целесообразно комплексировать методы, основанные на различных физических принципах, для повышения эффективности спутникового мониторинга экстремальных ситуаций в окружающей среде.

Список использованных источников

- 1. Суровцева И.В. Технологии дистанционного мониторинга окружающей среды при определенных экстремальных ситуациях // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2020. Т. LXIV, №4. С. 97-103. DOI: 10.6060/rcj.2020644.14
- 2. Пулинец С.А., Хегай В.В., Боярчук К.А., Ломоносов А.М. Атмосферное электрическое поле как источник изменчивости ионосферы // УФН. 1998. Т. 168, N 5. С. 582 589.
- 3. Лидарный способ дистанционного мониторинга радиоактивного загрязнения местности: RU 2 377 597; Рос. Федерация: МПК G01T 1/169; Манец А.И. и соавт. Патентообладатель №.33 ЦНИИ МО РФ. Заявл. 21.04.2006, опубл. 27.10.2007.
- 4. Боярчук К.А., Карелин А.В., Макриденко Л.А. Перспективы мониторинга из космоса радиоактивных загрязнений на поверхности Земли и в нижних слоях атмосферы // Вопросы электромеханики. 2005. Т.102. С.183-209.
- 5. Скрипачев В.О., Суровцева И.В., Полушковский Ю.А., Чигрин Д.Н. Анализ возможностей спутникового мониторинга радиоактивного

- загрязнения // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2021. Т. LXV, №4. С. 25-30. DOI: 10.6060/rcj.2021654.4
- 6. Лаверов Н.П., Пулинец С.А., Узунов Д.П. Использование теплового эффекта ионизации атмосферы для дистанционной диагностики радиоактивного заражения окружающей среды // Доклады академии наук. 2011. Т. 441, №2. С. 245-248.
- 7. Кутуза Б.Г., Яковлев О.И., Данилычев М.В. Спутниковый мониторинг Земли: Микроволновая радиометрия атмосферы и поверхности. М.: ЛЕНАДД, 2016. 336 с.
- 8. Aqua. URL: http://www.earth.nasa.gov/ese_missions/satellite_22htm (дата обращения: 21.10.2021). [Электронный ресурс].

МОБИЛЬНЫЕ МАЛОГАБАРИТНЫЕ УСТАНОВКИ ПЛАЗМЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ДЛЯ РАБОТЫ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ КРАЙНЕГО СЕВЕРА

А.В. Переславцев 1 , С.А. Вощинин 1 , А.В. Артемов 1* , П.И. Петренко 1 , Н.С. Чемоданов 1 , М.В. Дюбанов 2 ,

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова, д.1, 123182, Москва, Россия ²ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия *e-mail: arsenyart@icloud.com

Введение

В настоящее время в мире действует около 80 установок плазменной переработки отходов различного типа. В России внедрение термических технологий утилизации отходов пошло по пути заимствования далеко не самых лучших западных технологий сжигания отходов на колосниковых решетках (проект Hitachi Zosen Inova). В России планируется построить более 10 заводов этого проекта. Каждый завод будет перерабатывать около 700 тысяч тонн отходов в год.

Помимо целого ряда экологических вопросов к этому проекту (высокая эмиссия диоксинов и фуранов и водорастворимой золы с высоким содержанием тяжелых металлов и др.) существует также проблема с логистикой подвоза мусора к заводу: 700000/365/24 = 80 тонн в час. При грузоподъемности мусоровозов 8-10 тонн поток мусоровозов составит 8-10 грузовиков в час или 192-240 грузовиков в сутки. Это практически непрерывный поток мусоровозов на подъездных и местных дорогах. Такого рода предприятие создает чрезмерную нагрузку на окружающую среду в зоне своей локализации. Учитывая огромные пространства нашей страны, в малонаселенных районах, в том числе и в районах Крайнего Севера, проблема логистики для заводов большой производительности (порядка сотен тысяч тонн в год) оказывается вообще неразрешимой.

Настоящая работа посвящена решению и экологической и логистической проблем за счет проектирования и последующего сооружения мобильных малогабаритных установок плазменной переработки отходов (ММУППО) производительностью 5000-7000 тонн в год. Поскольку плазменные технологии позволяют перерабатывать отходы любых типов [1] (в том числе и особо опасные [2] и низко- и

среднерадиоактивные [3]), разработка ММУППО открывает перспективу их использования в комплексе с плавучей АЭС (ПАЭС), размещенной в Чукотском Певеке.

Создание малых АЭС является в настоящее время общемировой тенденцией и относится к т.н. ядерным технологиям четвертого поколения. Так например, Великобритания планирует создать к 2050 году 16 малых модульных ядерных реакторов (ММЯР), стоимостью каждого около 3 млрд. долл. [4]. Компоненты ММЯР будут производиться на заводах, а затем доставляться транспортными средствами к месту сборки. Планируемый срок эксплуатации таких мини-АЭС составит около 60 лет. Мощность каждого из них составит 440 МВт, что позволит обеспечить электроэнергией город с населением 750 тыс. человек.

Использование ММУППО непосредственно в регионе базирования ПАЭС в полной мере соответствует Стратегии научно-технического развития России в части «необходимости эффективного освоения и использования пространства ... Арктики ...» [5].

Технология плазменной переработки низко- и среднерадиоактивных отходов (PAO), разработанная в НИЦ «Курчатовский институт», была успешно реализована для переработки РАО в МосНПО «Радон» и в Нововоронежской АЭС.

Основные конструктивные параметры ММУППО

ММУППО собирается из модулей заводского изготовления и может использоваться как в качестве автономных и/или передвижных установок, расположенных в удаленных районах, включая районы Крайнего Севера, так и в составе технологических комплексов утилизации отходов с генерацией энергии. Число модулей заводского изготовления, из которых состоит ММУППО, - три. На рис. 1 приведена принципиальная схема ММУППО.

Каждый из трех модулей располагается в стандартном 40-футовом контейнере. На рисунках 2-4 приведена компоновка каждого из трех модулей — А, Б и В. Комплектация и сборка оборудования модулей осуществляется в заводских условиях.

В модуле А (рис. 2) расположены: верхняя часть шахты плазменной печи (1); устройство загрузки отходов в шахту плазменной печи (2); пять источников электропитания и управления плазматронами (3): четыре – плазматроны в плавильной камере плазменной печи, один – плазматрон в дожигателе; система охлаждения (4); выбросная труба (5).



Рис. 1. Принципиальная схема ММУППО производительностью 6250 т/год (840 кг/час)

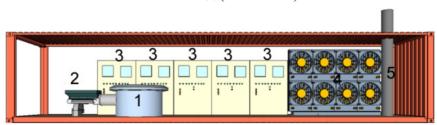


Рис. 2. Модуль А. 1 — шахта плазменной печи; 2 — устройство загрузки отходов в шахту плазменной печи; 3 — источники питания плазмотрона; 4 — система охлаждения; 5 — выбросная труба

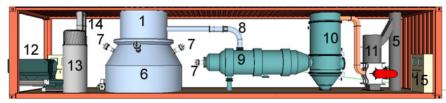


Рис. 3. Модуль Б. 1 — шахта плазменной печи; 5 — выбросная труба; 6 — плавильная камера плазменной печи; 7 — плазмотроны; 8 — газоход; 9 — дожигатель; 10 — котёл-охладитель; 11 — вытяжной вентилятор с пылеуловителем; 12 — бункер загрузки отходов; 13 — шредер; 14 — вертикальный транспортёр подачи отходов; 15 шкаф управления системой газоудаления

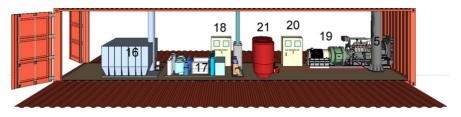


Рис. 4. Модуль В. 5 – выбросная труба; 16 – система шлакоудаления; 17 – система подачи рабочего газа; 18 – шкаф управления системы подачи рабочего газа; 19 – дизель-генератор; 20 – шкаф управления генератором; 21 – топливоподача дизель-генератора

В модуле Б (рис. 3) смонтированы: плазменная печь в составе: плавильной камеры (6), нижней части шахты (1), газоход (8), дожигатель (9), котёл-охладитель (10); система газоудаления в составе: вытяжного вентилятора (11), выбросной трубы (5), шкафа управления системой газоудаления (15); система загрузки отходов в составе: бункера (12), шредера (13) и вертикального транспортёра подачи отходов (14).

В модуле В (рис. 4) смонтированы: система шлакоудаления (16); система подачи рабочего газа (17) в составе: компрессор с ресивером, мембранная система обогащения воздуха кислородом, трубопроводы и шкаф управления (18); дизель-генератор (19) со шкафом управления (20) и системой топливоподачи (21).

Модульное размещение ММУППО в трех стандартных 40 — футовых контейнерах не создает проблем для перемещения установки автомобильным и/или железнодорожным транспортом. В случае использования установки в составе ПАЭС, она может быть размещена на палубе ПАЭС, на судах сопровождения или на суше в регионе работы ПАЭС.

Нагрев отходов в плазменной печи, состоящей из плавильной камеры и шахты, осуществляется с помощью 4-х плазмотронов и подового нагревателя. В плазменной печи осуществляется плазменная переработка отходов, в результате которой из загруженных отходов образуется стекловидный базальтоподобный шлак и пирогаз.

В дожигателе снабженном плазмотроном по газоходу поступает пирогаз из плазменного конвертера (печи). Дополнительно в дожигатель подаётся воздух, обогащённый кислородом. В дожигателе осуществляется полное окисление пирогаза. Газ из дожигателя поступает в котёл-охладитель, где он охлаждается с 1300°С до 300°С за время порядка 3 с, что необходимо для минимизации образования ароматических углеводородов и других опасных веществ, прежде всего фуранов и диоксинов.

Система вентиляции плазменной печи включает вытяжной вентилятор и выбросную трубу. Вентилятор обеспечивает разрежение в плазменной печи (конвертере) на уровне 250-300 мм водяного столба. Это необходимо, чтобы избежать попадания загрязнениЙ в окружающую среду).

Система загрузки отходов включает бункер загрузки отходов, шредер (измельчитель) и транспортёры подачи от ходов в плазменный конвертер (печь).

Система плазмотронов (4 плазмотрона на плавильной камере и один – на дожигателе) состоит, собственно, из плазмотронов, блоков электропитания (на каждый плазмотрон - силовой трансформатор, выпрямитель, регулируемый источник тока, осциллятор), шкаф управления с диагностикой.

Система подачи рабочего газа в плазмотроны, в дожигатель и в качестве дутья в плавильную камеру включает в себя компрессор с ресивером и трубопроводы. В качестве рабочего газа используется воздух, обогащенный кислородом. Для обогащения кислородом используют мембранный разделитель.

Система охлаждения включает в себя теплообменники вода-воздух и вентиляторы. Используется замкнутый водяной контур. Для охлаждения используется деионизованная вода с добавлением пропиленгликоля.

Система диагностики включает в себя: диагностику плазменной печи (измерение температуры в зоне расплава, измерение температуры в шахте, в газоходе, контроль уровня расплава), диагностику дожигателя (измерение температуры в зоне дожигания), диагностику котла-охладителя (измерение температуры на входе и на выходе котла-охладителя, контроль протока охлаждающей жидкости в котле охладителе) диагностику, состава газов в выбросной трубе, диагностику параметров работы плазмотронов, диагностику параметров работы подового нагревателя, диагностику параметров работы системы охлаждения, диагностику системы подачи рабочего газа.

Система управления включает в себя: управление плазмотронным оборудованием; управление подовым нагревателем; управление подачей рабочего газа; управление системой охлаждения; управление системой загрузки, управление системой слива шлака, управление вытяжным вентилятором, вторичные приборы диагностического оборудования, центральный компьютер системы управления.

Технологический расчет ММУППО

Исходными данными для расчета ММУППО являлись:

– производительность по отходам, т/год (кг/час)	6250 (839)
– время эксплуатации, час/год	8760
– годовая загрузка по времени реальной эксплуатации, %	85
– реальное время эксплуатации в течение года, час	7446
– время сервисного и технического обслуживания в	
течение года, час	1314
– рабочая электрическая мощность одного плазматрона	
ЭДП-600, кВт	350
– число плазматронов ЭДП-600, шт.	4
– плазмообразующий газ, 100%	воздух

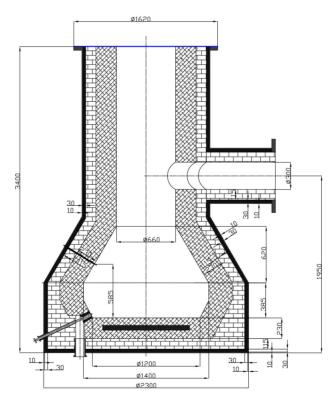


Рис. 5. Плазменная печь для ММУППО производительностью по отходам 830 кг/час

Для ММУППО спроектирована плазменная печь (плазменный конвертер) производительностью 830 кг/час по отходам. Проект выполнен таким образом, чтобы наружный диаметр печи не превышал внутреннюю ширину стандартного 40 – футового контейнера (2,44 м) –

рис. 5. В этой плазменной печи используются 4 плазматрона ЭДП-600 (разработаны в НИЦ «Курчатовский институт») на рабочей мощности 350 кВт каждый. Для поддержания стационарного рабочего режима используют подовые нагреватели суммарной мощности не менее 500 кВт.

Расчеты проводили по алгоритмам и программам, разработанным в НИЦ «Курчатовский институт» [1]. Результаты расчета приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты расчета ММУППО производительностью 6250 т/год по отходам

Пополети по сугото	Вариант расчета					
Параметр расчета	1	2	3	4	5	6
Морфологический состав отходов, % масс: Твердые коммунальные отходы ТКО	50	60	70	60	50	50
Твердые нефтяные отходы (THO)	5	5	5	10	5	10
Отходы полимерных материалов (ОПМ)	5	5	5	10	5	10
Автомобильные покрышки (АП)	7	7	7	7	13	3
Отходы деревообработки (ОД)	6	6	6	6	10	10
Биологические отходы (БО)	2	2	2	2	2	2
Медицинские отходы (МО)	25	15	5	5	5	5
Плазмообразующий газ – воздух, кг/час	332	333	334	347	369	353
Дополнительное дутье кислорода, кг/час	4	5	6	19	41	25
Выработка базальтоподобного шлака, т/год	728	665	603	583	596	565
Поток пирогаза, кг/час: СО	360	346	331	377	423	399
H_2	29	29	30	31	32	31
CH ₄	73	68	64	81	101	89
H ₂ O	189	209	228	194	164	178
CO ₂	173	181	190	174	156	167
O_2	0	0	0	0	0	0
N_2	240	240	240	240	240	240
Сумма	1063	1073	1083	1098	1116	1104

Как видно из данных этих расчетов основное влияние на технологические параметры оказывает морфологический состав отходов:

-увеличение доли ТКО и снижение доли МО (варианты 1-3) приводит к снижению выработки базальтоподобного шлака с 728 до 603 т/год при этом количество используемого плазмообразующего газа (воздуха) и количество дополнительного дутья кислорода в плавильную камеру остаются практически постоянными (332-334 кг/час и 4-6 кг/час, соответственно); увеличивается поток пирогаза с 1063 кг/час до 1083 кг/час, в составе пирогаза возрастает содержание СО с 360 до 331 кг/час, возрастает содержание H_2O и CO_2 с 189 кг/час до 228 кг/час и с 173 кг/час до 190 кг/час, соответственно. Снижается содержание CH_4 с 173 кг/час до 190 кг/час. Содержание 173 кг/час до 190 кг/час, соответственно);

-минимальное содержание ТКО и МО в составе отходов (50-60% и 5%, соответственно; варианты 4-6) и увеличение содержания других отходов приводит возрастанию количества компонентов К используемого плазмообразующего (воздуха), возрастанию газа дополнительного дутья кислорода в плавильную камеру и снижению выработки базальтоподобного шлака. Возрастает поток пирогаза с увеличением содержания в нем СО и СН₄. Содержание остальных компонентов пирогаза остается либо на прежнем уровне, либо снижается.

Предпочтительное использование ММУППО в регионе действия ПАЭС обусловлено необходимостью использования для электроснабжения установки внешнего источника. Использование ММУППО вместе с ПАЭС позволит обеспечить постоянную выходную мощность ПАЭС за счет компенсации падения выходной мощности внешними потребителями электроэнергии.

Выводы

- 1) Приведены основные конструктивные параметры ММУППО производительностью 6250 т/год. Установка располагается в трех стандартных 40-футовых контейнерах и состоит из трех модулей.
- 2) Приведен состав и назначение оборудования каждого из трех модулей.
 - 3) Спроектирована плазменная печь для ММУППО.
- 4) Выполнен технологический расчет ММУППО для различного морфологического состава отходов: количество плазмообразующего газа (воздух), состав и количество компонентов пирогаза, количество дополнительного дутья кислорода в плавильную камеру, количество производимого базальтоподобного шлака.
- 5) Высказано предположение о целесообразности объединения ПАЭС с ММУППО для обеспечения стабильной работы ПАЭС.

Список использованных источников

- 1. А. Переславцев, С. Вощинин, А. Артемов. Плазменная переработка отходов производства и потребления (технологические процессы и оборудование, физико-химические аспекты переработки, включая опасные и радиоактивные отходы). LAP LAMBERT Academic Publishing RU, 2020. 361 с.
- 2. А.В. Артемов, А.В. Переславцев, С.А. Вощинин и др. Плазменная переработка медицинских отходов // Военно-медицинский журнал. 2021.- т. 342.- \cancel{N} 24. C. 59-65.
- 3. А.Н. Бобраков, А.А. Кудринский, В.М. Кулыгин и др. Российский опыт переработки твердых радиоактивных отходов: достижения и перспективы // Российский химический журнал. 2012.- т.56. №5-6. С.76-86.
- 4. Ядерная энергетика переходит на мини-АЭС // Инженерная газета. 2020. N9-10. C.3.
- 5. Указ Президента Российской Федерации от 01.12.2016 № 642 «О стратегии научно-технического развития Российской Федерации». п.15.

ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА В ПРОЦЕССЕ ПЛАЗМЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ

М.В. Дюбанов^{2,3}, А. В. Артемов¹, А. В. Переславцев¹, С. А. Вощинин¹, О.И. Седляров³, Н.А. Соловьев²

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова, д.1, 123182, Москва, Россия ²ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия ³Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина, ул. Садовническая, д.33, стр.1, 117997, Москва, Россия

При анализе процесса переработки отработанной ртутьсодержащей ионообменной смолы (ОИС) вместе с другими твердыми отходами методом плазменного пиролиза в высокотемпературном плазменном конвертере (ВТПК) показано, что использование этого метода позволяет нейтрализовать и купировать эти опасные отходы и в среднесрочной перспективе (14 – 15 лет) перерабатывать их с прибылью в размере около 200 млн. руб. в год (при производительности Комплекса ВТПК по отходам 12500 тонн в год). Улучшение технико-экономических показателей этого процесса можно достигнуть извлечением водорода из пирогаза с последующей реализацией водорода на внешнем рынке. Выделение водорода из пирогаза проводят с помощью коротко цикловой адсорбции (КЦА) [1]. При производительности Комплекса ВТПК по отходам 12500 т/год содержание водорода в пирогазе при плазменной переработке отходов различного морфологического состава практически постоянно и составляет около 50 кг/час.

Принципиальная технологическая схема плазменной переработки отходов (включая ОИС) в Комплексе ВТПК+Н2, предусматривающим выделение водорода из пирогаза с помощью КЦА, приведена на рис. 1. В соответствии с этой технологической схемой очищенный пирогаз после стадии выделения СО2 (ВСО2), содержащий Н2, СО, СН4, Н2О, проходит сероочистку (на рис. 1 не показано). Сероочистку проводят при температуре 30 — 40°С, давлении 2,2 МПа в трех адсорберах, загруженных цеолитом NaX (один адсорбер — на стадии очистки, второй — на стадии охлаждения, третий — на стадии регенерации). После сероочистки газовый поток направляют на стадию КЦА, где происходит очистка водородсодержащего газа от примесей (СО, СО2, СН4, Н2О) при

температуре 30 — 40°С и давлении 2,1 МПа. Очистка происходит в четырех адсорберах, замкнутых в периодические циклы адсорбциидесорбции. Каждый из адсорберов имеет три последовательных слоя адсорбента: первый слой (нижний слой) — корунд для удаления основной массы воды; второй слой (средний слой) содержит активированный уголь для удаления СО2 и СН4; третий слой (верхний слой) содержит цеолиты для удаления СО и N2. КЦА обеспечивает получение водорода с чистотой 99,9999%. Обычно степень извлечения H2 составляет 75 — 85% [1]. После КЦА кроме водорода получают сбросный газ, содержащий в основном СО и СН4 и следы H2O, СО2 и H2, который направляют на газотурбинную установку (ГТУ) и используют для частичной замены природного газа.

Этот вариант при производительности Комплекса ВТПК+Н2 по отходам 12500 тонн в год позволяет с использованием доступных и отработанных методов выделять из пирогаза водород в количестве ~35 кг/ч. При реальном времени эксплуатации Комплекса в течение года 7446 часов и стоимости водорода 165390 руб./т дополнительная годовая прибыль от реализации водорода может достигать 45 - 50 млн. рублей. Акцент на выделение водорода из пирогаза сделан не случайно – водород в настоящее время является одним из наиболее востребованных энергоносителей во всем мире, для получения которого обычно используют сложные энергозатратные технологии [2,3]. Производство водорода в мире растет на 3-4% в год и в настоящее время составляет ~ 120 млн. т/год. Диапазон оценок мирового рынка водорода к середине века широкий, верхняя планка находится на уровне 700 млн. тонн в год. В ближайшие 3 года Россия планирует направить на развитие водородной энергетики 9 млрд. рублей. Преимущества плазменной технологии получения водорода из отходов заключаются в получении дешевого водорода (затраты на его получение связаны в основном с установкой разделения пирогаза методом КЦА и окупаются уже в первый год эксплуатации установки) и использовании возобновляемого сырья (отходов).

Однако, вариант Комплекса ВТПК+H2, предусматривающий выделение водорода из пирогаза и его реализацию на внешнем рынке, не решает задачу выделения и/или использования CO_2 .

Другим вариантом Комплекса ВТПК+Н2, предусматривающим выделение водорода из пирогаза, является использование стадий углекислотного риформинга (УКР) и паровой конверсии СО (ПКСО). По этому варианту проводят выделение водорода из пирогаза с помощью КЦА. Выделяемый из пирогаза и газообразных продуктов ГТУ СО2 последовательно подвергают углекислотному риформингу с получением

смеси $CO + H_2$, разделением этой смеси методом КЦА, паровой конверсией с получением смеси CO_2 и H_2 и выделением CO_2 абсорбционным методом. Принципиальная технологическая схема плазменной переработки отходов этого варианта приведена на рис.2. Ниже приведены основные технологические особенности и элементы аппаратурного оформления стадий УКР и ПКСО.

Использование стадии УКР в процессе плазменной переработки ОПП известно [4,5]. Эта стадия была включена в состав Комплекса ВТПК с целью получения синтез-газа ($CO + H_2$) и дальнейшим его использованием только в процессе Фишера-Тропша для получения углеводородов. Не предусматривалось выделение водорода (как товарного продукта) из синтез-газа. Выбор УКР для превращения CO_2 , полученного в Комплексе ВТПК+H2, был основан на следующем:

- 1) УКР в качестве исходных реагентов использует CO_2 и CH_4 , которые уже имеются в Комплексе $BT\Pi K+H2$;
- 2) Продуктами УКР являются СО и H₂, разделить которые можно на стадии КЦА, входящей в состав Комплекса ВТПК+H2;
- 3) СО может быть превращен в водород и CO_2 в процессе ПКСО с разделением H_2 и CO_2 и возвратом CO_2 на стадию УКР;
- 4) Использование УКР позволяет проводить процесс совместного получения водорода и плазменной переработки ОПП с реализацией замкнутого цикла по CO_2 , что кратно увеличивает экологическую привлекательность предлагаемой технологии.

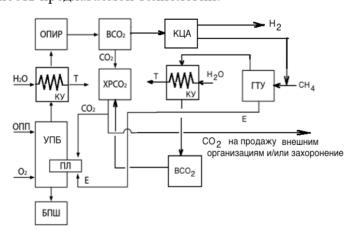


Рис.1. Принципиальная технологическая схема Комплекса ВТПК+H2 плазменной переработки отходов, предусматривающая выделение H_2 методом КЦА. БПШ — базальтоподобный шлак; ПЛ — плазматрон; УПБ — унитарный плазменный блок; ОПП — отходы производства и потребления; KY — котел-утилизатор; ОПИР — очистка пирогаза; $XPCO_2$ — хранилище CO_2

УКР подробно описан в работе [6]. Основной реакцией этого процесса является:

$$CH_4 + CO_2 \rightleftarrows 2CO + 2H_2$$
, $\Delta H = +247 \text{ кДж/моль}$

Так как реакция сильно эндотермическая ($\Delta H > 0$) и сопровождается увеличением объема, то она протекает в области высоких температур 600 – 900°С и не высоких давлений – обычно 0,1 МПа. При атмосферном давлении и температуре 900°С выход H_2 и CO приближается к 100 %.

Реакция УКР каталитическая. Предложено много различных катализаторов этого процесса, которые подробно описаны в [6]. Обычно используют никелевые или платиновые катализаторы. Основным препятствием к использованию Ni-катализаторов является их легкая дезактивация коксовыми отложениями, образующимися в условиях основной реакции за счет протекания диссоциации метана

$$CH_4 \rightleftarrows C + 2H_2$$
, $\Delta H = +75$ кДж/моль

и реакции Будуара

2CO
$$\rightleftarrows$$
 C + CO₂, Δ H = - 173 кДж/моль

Другой проблемой УКР являются высокие температуры. Однако, в условиях работы Комплекса эти проблемы могут быть решены за счет получения высокотемпературных потоков на различных стадиях и возможности организации теплообмена для реализации основной реакции.

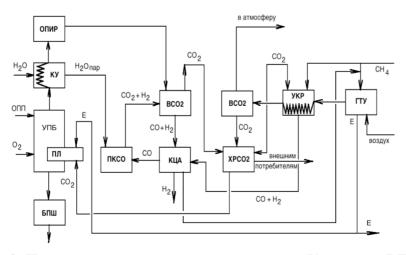


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема Комплекса ВТПК плазменной переработки отходов, предусматривающая выделение H_2 методом КЦА и использование стадий УКР и ПКСО. Обозначения в тексте

Перспективными катализаторами УКР являются Ni-Ru и Ni-Rh биметаллические катализаторы и карбид молибдена [7].

В настоящее время одним из главных направлений в решении проблемы поиска катализаторов УКР является разработка улучшенных никелевых систем, которые способствовали бы кинетическому ингибированию образования углерода на их поверхности в условиях, термодинамически благоприятных для углеотложения, в результате сочетания с подходящими носителями, такими как La₂O₃, MgO, TiO₂, CeO₂, с помощью эффективных промоторов, включая La₂O₃, Li₂O и др., а также новых методов приготовления, таких как метод кристаллизации в твердой фазе, золь-гель метод, цитратный метод [8-11].

Среди методов получения нанесенных металлических (никелевых, кобальтовых, платиновых и др.) катализаторов для их использования в том числе и в процессе УКР эффективным может оказаться электроконденсационный метод (ЭКМ) получения высокодисперсных металлов (золей металлов) в жидкой фазе в сочетании с гетерокоагуляцией (ГК) золя металла на поверхности неорганического носителя [12-18]. Механизм и кинетика УКР подробно описаны в работах [6,19].

Промышленной реализации УКР препятствуют два основных фактора: высокая эндотермичность процесса (необходимость высоких энергозатрат) и низкая стабильность катализатора по отношению к закоксовыванию [7]. Именно поэтому в литературе имеется лишь ограниченное число публикаций, касающихся технологии УКР и основное внимание уделяется паровому риформингу метана (ПРМ), и автотермическому риформингу (АТР), как наиболее экономичным методам получения водорода.

Разработаны две технологии УКР: Calcor и Sparg зарубежными фирмами "Caloric" и "Haldor Torsoe" [20,21].

Отсутствует информация по использованию УКР в процессе плазменной переработки ОПП с целью получения водорода.

Большинство работ, посвященных УКР, описывают процесс в традиционных проточных реакторах с насыпным катализатором (трубчатые реакторы), в которых высокие конверсии по реагентам достигаются за счет высоких температур (800 – 1100°С). Традиционным УКР в синтез-газ является процесс, осуществляемый в проточном трубчатом реакторе при 1073 К, давлении 0,1 МПа и при использовании в качестве катализатора Ni/Al₂O₃ [22]. В этих условиях удается достичь конверсии CH₄ и CO₂ около 96% при отношении H₂:CO около 0,96. Основным недостатком этого процесса является быстрая дезактивация катализатора из-за высокой доли процессов коксообразования.

Проведение УКР в присутствии катализаторов на основе благородных металлов (Pt, Pd/Al₂O₃, Pt,Pd/SiO₂, Pt,Pd/CeO₂, Pt,Pd/ZrO₂) на том же традиционном оборудовании позволяет снизить температуру процесса в среднем на 200 градусов и уменьшить коксообразование, но высокая стоимость этих катализаторов сдерживает их внедрение. Использование трубчатых каталитических реакторов для проведения эндотермических химических процессов достаточно хорошо известно [23,24].

В работах [4,25] предложен кольцевой плазменный реактор для проведения эндотермических процессов, в том числе и для процесса УКР.

Увеличение производительности процесса с использованием этого реактора достигается оптимальной организацией теплообмена, радиальным движением реакционной смеси и вовлечением в реакцию продуктов плазмохимического превращения рабочего газа плазматрона, которые инициируют протекание процесса в сторону образования основных продуктов реакции.

Полученный в результате УКР синтез-газ ($CO+H_2$) направляют на установку КЦА для выделения H_2 и объединения его с основным потоком H_2 , выделенным из пирогаза, а CO направляют на установку ПКСО для дополнительного получения водорода.

Реакция ПКСО

$$CO + H_2O \leftrightharpoons CO_2 + H_2$$

является обратимой и экзотермической ($\triangle H^o_{298} = -41,1$ кДж/моль в стандартных условиях). Глубина превращения определяется термодинамическим равновесием, которое связано с температурой газовой смеси на выходе из слоя катализатора [26]. Наиболее высокая равновесная конверсия СО достигается при низких температурах, поэтому ПКСО обычно осуществляют в двухстадийном процессе. В промышленных реакторах для высокотемпературной паровой конверсии используются катализаторы Fe_3O_4/Cr_2O_3 , а для низкотемпературной – катализаторы $CuO/ZnO/Al_2O_3$ [27].

Традиционный высокотемпературный катализатор ПКСО, используемый в промышленности, - двойной оксид железа и хрома, интервал рабочих температур $310-480^{\circ}$ С. Этот катализатор показывает удовлетворительную активность и отличную термостойкость, поскольку активатор — хром действует как структурный стабилизатор. Преимуществами промышленного катализатора являются также низкая стоимость, возможность длительного использования и устойчивость к сере.

Стандартный катализатор для реакции низкотемпературной ПКСО - $CuO/ZnO/Al_2O_3$ работоспособен в интервале температур $160-250^{\circ}C$ при контакте с воздухом. При температуре $300^{\circ}C$ катализатор дезактивируется.

На современных производствах водорода паровой конверсией СО имеется стадия только высокотемпературной конверсии, а оставшееся количество СО удаляют в процессе очистки на стадии КЦА [28]. Новые катализаторы этой стадии используют при температуре на входе $320-350^{\circ}$ С и отношении пар : СО равном 0.4-0.6.

В последнее время разработана среднетемпературная (СТ) конвесия СО, в которой высокотемпературная и низкотемпературная конверсии объединены в одну стадию. Используются катализаторы на основе меди, что позволяет снизить отношение пар/углерод, уменьшить спекание и нежелательные реакции Фишера-Тропша. Однако в одностадийной СТ-конверсии возможны перегревы выше 350°С. Кроме того, особенности кинетики на стадии СТ-конверсии могут приводить к нежелательному процессу образования метанола. Превращение СО в СТ-конверсии ниже, чем в высокотемпературной конверсии, но значительно выше, чем в низкотемпературной конверсии, и приближается к равновесию [28].

Процесс ПКСО может быть осуществлен в трубчатом реакторе. Теплоносителем могут быть газовые продукты ГТУ, пирогаз или другой приемлемый теплоноситель.

Приведенные выше данные об УКР метана и ПКСО позволили объединить эти каталитические стадии с процессом плазменной переработки отходов для синтеза схемы одновременной переработки отходов и получения водорода, полностью исключающей (или значительно снижающей) выбросы СО₂ в атмосферу (см. рис. 2), тем самым решая задачу декарбонизации промышленного производства.

Схема получения водорода в процессе плазменной переработки ОПП с включением стадий УКР и ПКСО использует наиболее теплосодержащие газовые потоки (пирогаз и газообразные продукты ГТУ) непосредственно в самой схеме — для обеспечения высоких температур на стадиях УКР и ПКСО, тем самым значительно улучшая технико-экономические показатели процесса.

Выводы

Использование Комплекса ВТПК для переработки ОПП с добавлением стадий КЦА, УКР метана и ПКСО и объединение этих стадий в единое целое позволит значительно снизить затраты на производство водорода по сравнению с процессами электролиза воды, плазменного пиролиза метана и парового риформинга метана (последний считается наиболее дешевым промышленным методом получения

водорода) и позволит осуществить практически полную переработку пирогаза.

В результате выделения CO_2 и его переработки в Комплексе ВТПК по предлагаемой схеме (рис.2) с конверсией 90% на обеих стадиях (УКР и ПКСО) может быть получено ~1250 кг/ч водорода (при производительности Комплекса по отходам 12500 т/год). При стоимости водорода 165390 руб./т и реальном времени эксплуатации Комплекса в течение года 7446 часов дополнительная прибыль от реализации водорода составит ~ 1,5 млрд. рублей. Одновременно со значительным увеличением прибыли и улучшения экологических показателей процесса за счет более чем 80%-ного внутреннего использования CO_2 , значительно возрастают капитальные затраты (до нескольких десятков млрд. рублей) за счет использования энерго- и материалоемких каталитических технологий, что может сдерживать внедрение этой технологии.

Список использованных источников

- 1. Мельгунов М.С. // Промышленный катализ в лекциях. 2009. № 8. С. 62.
- 2. Журавлев И.Б., Залужный А.А., Птицын П.Б. Техникоэкономические исследования (ТЭИ) по теме приоритетного направления научно-технического развития «Водородная энергетика». М.: ЦАИР, частное учреждение «Наука и инновации». 2021. 150 С.
- 3. Дубинин А.М., Кагарманов Г.Р., Финк А.В. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. № 2. С. 54.
- 4. Артемов А.В., Бульба В.А., Вощинин С.А. и др. // Российский химический журнал. 2010. Т. 54. № 6. С. 9.
- 5. Артемов А.В., Переславцев А.В., Крутяков Ю.А. и др. // Экология и промышленность России. 2011. № 9. С. 20.
- 6. Крылов О.В. // Российский химический журнал. 2000. Т. 44. № 1. С. 19.
- 7. Shested J., Jacobsen C.J., Rokni S., Rostrup-Nielsen J.R. // J. Catal. 2001. № 201. P. 206.
 - 8. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004. 679 С.
 - 9. Hu Y.H., Ruckenstein E. // Adv. Catal. 2004. V.48. P.297.
 - 10. Tomishige K. // Catal. Today. 2004. № 89. P. 405.
 - 11. Hao Z., Zhu H.Y., Lu G.Q. // Appl. Catal. 2003. № 242. P. 275.
 - 12. Артемов А.В. // Катализ в промышленности. 2001. № 2. С. 18.
- 13. Артемов А.В., Жильцов В.А., Крутяков Ю.А. и др. // Вопросы атомной науки и техники. 2008. № 4. С. 150.

- 14. Артемов А.В., Кулыгин В.М., Переславцев А.В. и др. // Катализ в промышленности. 2011. № 5. С. 34.
- 15. Патент РФ 2437741 МПК B22F 9/14, B82B 3/00. Способ получения нанодисперсных металлов в жидкой фазе. А. В. Артемов, В. А. Жильцов, Ю. А. Крутяков и др., опубл. 27.12.2011. БИ № 36.
- 16. Патент РФ 2430999 МПК С25С 7/00, В82В 3/00. Устройство для получения нанодисперсных металлов в жидкой фазе. А. В. Артемов, В. А. Жильцов, Ю. А. Крутяков и др., опубл. 10.10.2011. БИ № 28.
- 17. Артемов А.В., Брыкин А.В., Арсеньева Д.Ю. // Катализ в промышленности, 2015. Т. 15. № 5. С. 11.
- 18. Патент РФ на полезную модель 153579 МПК В01Ј 37/02, В82В 1/00. Установка для получения нагруженных веществами из нанодисперсий тел носителей. А. В. Артемов, А. В. Брыкин А. М. Кочнев и др., опубл. 27.07.2015. БИ № 21.
- 19. Бухаркина Т.В., Гаврилова Н.Н., Скудин В.В. // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. \mathbb{N}_2 3. С. 54.
 - 20. Крылов О.В. // Катализ в промышленности. 2007. № 2. С. 13.
- 21. Ferreira-Aparicio H., Benito M.J. // Catalysis Reviews. 2006. V. 47. P. 491.
- 22.Патент РФ 2325219 МПК В01D 71/02, С01В 3/38. Пористый керамический каталитический модуль и способ получения синтез-газа в его присутствии. Цодиков М. В., Тепляков В. В., Магсумов М. И. и др., опубл. 27.05.2008. БИ № 15.
- 23. Производство капролактама. Под ред. В. И. Овчинникова и В. Р. Ручинского. М.: Химия, 1977. С. 118.
- 24. Чернышев А.К., Герасименко В.И., Сокол Б.А. и др. Капролактам: свойства, производство, применение. М., 2016. Т. 1. С.396.
- А., Артемов А. Арсеньева Д. // Современная электроника. 2015. № 2. С. 2.
- 25. Международная заявка WO 2012/112065 МПК C01B 3/34, B01J 19/08, C01B 3/38. Способ и устройство для получения синтез-газа. Артемов А. В., Крутяков Ю. А., Переславцев А. В. и др., дата межд. публ. 23.08.2012.
- 26. Патент РФ 2314870 МПК С01В 3/16, В01Ј 23/86, В01Ј 37/04. Катализатор паровой конверсии монооксида углерода, способ его приготовления и способ его использования. Юрьева Т.М., Демешкина Н.П., Хасин А.А. и др., опубл. 20.01.2008. БИ № 2.
- 27. Дубровский А.Р., Кузнецов С.А., Рябов Е.В. и др. // Российский химический журнал. 2011. Т. 55. № 2. С. 43.
 - 28. Крылов О.В. // Катализ в промышленности. 2004. № 8. С. 48.

Научное издание

XVII Всероссийская научная конференция «Технологии и материалы для экстремальных условий»

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

Отпечатано в типографии ООО «Белый Ветер» 115054, Москва, ул. Щипок, д. 28, тел. (495) 651-84-56 wwprint.ru

