

На правах рукописи



**РЯЗАНОВА АНАСТАСИЯ ЮРЬЕВНА**

**РАЗРАБОТКА И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОЙ ЭМУЛЬСИИ  
ДЛЯ ЗАКАЛКИ СТАЛИ**

**1.4.10. Коллоидная химия**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Белгород – 2026**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»

<b>Научный руководитель</b>	<b>Строкова Валерия Валерьевна</b> член-корреспондент РААСН, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой материаловедения и технологии материалов ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»
<b>Официальные оппоненты</b>	<b>Королева Марина Юрьевна</b> доктор химических наук, профессор, профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии ФГБОУ ВО «Россий- ский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» <b>Дряхлов Владислав Олегович</b> кандидат технических наук, доцент, исполняющий обязанности заведующего кафедрой инженерной экологии ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
<b>Ведущая организация</b>	ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Защита состоится «29» сентября 2026 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета 24.2.276.01 при ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова». Адрес: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, ауд. ГК 242.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БГТУ им. В.Г. Шухова и на сайте: [http://gos\\_att.bstu.ru/dis/Ryazanova](http://gos_att.bstu.ru/dis/Ryazanova)

Автореферат разослан «20» мая 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного  
совета, доктор технических наук



В.А. Полуэктова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Рецептурно-технологические параметры получения водных эмульсий на основе кремнийорганических жидкостей, имеющих широкий спектр областей использования, и изучение их коллоидно-химических и физико-механических свойств являются предметом исследований многих российских и зарубежных ученых, работающих в различных сферах науки. Особый практический интерес из всего многообразия данных видов продукта представляют прямые эмульсии типа «масло в воде» на основе полидиметилсилоксана (полиметилсилоксана), как наиболее распространенного представителя силиконовых масел, представляющего собой линейный или циклический олигомер с повторяющимися звеньями  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ . Благодаря сохранению своих свойств в широком температурном диапазоне и нетоксичности полиметилсилоксанового (ПМС) масла являются перспективными при использовании в металлообрабатывающем производстве. Применение эмульсии, в которой дисперсная фаза представлена гидрофобным органическим веществом с выраженной химической инертностью, а дисперсионной средой выступает водный раствор термопластичного полимера, отличающийся более высокой охлаждающей способностью по сравнению с полимером, будет благоприятно сказываться на структуре стали.

Таким образом, актуальной научной задачей является разработка водной эмульсии полиметилсилоксанового масла, предназначенной для использования в качестве закалочной среды (ЗС), характеризующейся высокой дисперсностью, агрегативно-седиментационной устойчивостью при разбавлении и изменении температуры, обеспечивающей водоподобную интенсивность охлаждения в сочетании с мягким теплопроводом в высокотемпературном диапазоне, отсутствием на поверхности изделия термоизолирующей пленки и снижением пожароопасности и токсичности процесса закалки стали.

Работа выполнялась при финансовой поддержке в рамках реализации государственных заданий Минобрнауки РФ № FZWN-2023-0006, № FZWN-2026-0005 и № FZWN-2026-0008.

**Степень разработанности темы.** Проблемы создания и использования полимерных эмульсий в качестве ЗС при термической обработке стали входят в круг интереса специалистов в области коллоидной химии, химической технологии, экологической безопасности, металлургии, что свидетельствует о существенной междисциплинарности данного вопроса в науке. Несмотря на имеющийся опыт создания эмульсий для различных областей применения (лакокрасочная, строительная, горнодобывающая, текстильная, кожевенная, целлюлозно-бумажная, пищевая промышленности, медицина и косметология), остаются не до конца изученными вопросы оптимизации процесса эмульгирования ПМС и повышения стабильности эмульсий с учетом области их применения. Малоизученность использования эмульсионных составов ПМС в качестве ЗС подтверждается отсутствием информации по влиянию разбавления и изменению температур в процессе закалки на свойства дисперсной системы.

**Цель работы.** Разработка и изучение коллоидно-химических свойств эмульсии на основе полиметилсилоксана для закалки стали.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- изучение влияния марки ПМС масел в присутствии поливинилового спирта (ПВС) на реологические и коллоидно-химические показатели водных эмульсий, получаемых на их основе;
- разработка рецептурно-технологических параметров эффективного получения водной эмульсии полиметилсилоксана с заданными эксплуатационными характеристиками;
- исследование агрегативно-седиментационной устойчивости полиметилсилоксановой эмульсии, с оценкой ее структурных особенностей;
- установление закономерностей влияния вязкости эмульсии и степени ее разбавления на равномерность теплоотвода и предотвращение дефектов структуры закаливаемой стали как на ее поверхности, так и в объеме;
- установление комплексной оценки эффективности разработанной водной эмульсии ПМС как закалочной среды.

**Научная новизна работы.** Коллоидно-химически обоснована возможность формирования агрегативно-седиментационно устойчивых водных эмульсий полиметилсилоксановых масел в условиях высокоскоростного эмульгирования методом инверсии фаз. Доказано, что реализация предложенного термокинетического режима (подготовка водного раствора ПВС при  $\vartheta_1 = 1000\text{--}1200$  об/мин,  $\tau_1 = 10$  мин,  $t_1 = 55\text{--}60$  °С с последующим эмульгированием ПМС при  $\vartheta_2 = 10000$  об/мин,  $\tau_2 = 1$  ч,  $t_2 = 30$  °С и скорости введения эмульгатора  $\vartheta_3 = 50\text{--}100$  мл/ч) инициирует межфазные взаимодействия, обеспечивающие получение стабильных эмульсий с идентичной дисперсностью и выраженным максимумом размера капель  $\sim 570$  нм независимо от исходной вязкости дисперсной фазы.

Установлена прямая корреляция между кинематической вязкостью полиметилсилоксанового масла и агрегативной устойчивостью его водных эмульсий, стабилизированных поливиниловым спиртом. Выявлено, что данные зависимости подчиняются уравнению Крамера со степенью достоверности аппроксимации  $R^2 > 0,95$ , при этом постоянство коэффициента Хаггинса доказывает неизменность гидродинамических условий на границе раздела фаз. Экспериментально обосновано, что в интервале температур от +10 до +40 °С конформация макромолекул ПВС остается неизменной, что обеспечивает реологическую стабильность полимерной оболочки дисперсной фазы в производственных условиях применения закалочной среды.

Выявлен доминирующий механизм стабилизации исследуемых ПМС эмульсионных систем, заключающийся в формировании прочного структурно-механического барьера макромолекулами ПВС на поверхности капель дисперсной фазы. Стерический характер стабилизации разработанных эмульсий подтверждается низкими значениями электрокинетического потенциала (менее 10 мВ по модулю). Установлено, что сформированные адсорбционно-сольватные слои обеспечивают высокую агрегативно-седиментационную устойчивость системы, при этом композиция обладает оптимальными

пространственно-стерическими характеристиками, что выражается в минимальной вариации размера капель в объеме.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено решение научной задачи по получению водной эмульсии на основе полиметилсилоксанового масла и поливинилового спирта в качестве высококачественной и управляемой закалочной среды при термической обработке улучшаемых сталей. Предложена феноменологическая модель процессов, протекающих в системе «закалочная эмульсия полиметилсилоксанового масла – сталь», раскрывающая механизм мягкого и управляемого режима охлаждения, базирующегося на формировании адсорбционных слоев, регулирующих теплоотвод в три стадии – пленочное кипение, пузырьковое кипение, конвекция.

Разработан состав и рецептурно-технологические параметры получения водных эмульсий полиметилсилоксанов высокоскоростным способом эмульгирования методом инверсии фаз, предназначенных для использования в качестве закалочной среды при термообработке стальных изделий и деталей. Данная технология позволяет получать агрегативно-седиментационно устойчивую однородную эмульсию с субмикронным размером капель, характеризующуюся низкой вязкостью 0,05–0,1 Па·с в широком диапазоне концентраций эмульсий 15–40 %.

Экспериментально доказано, что температурные условия и механические нагрузки не приводят к разрушению стабилизированных эмульсионных капель. Система демонстрирует высокую устойчивость, предсказуемость реологических характеристик и сохранение структурной целостности в широком интервале концентраций ПМС масла.

Установлены значения, характеризующие эффективность водной эмульсии ПМС масла как закалочной среды, демонстрирующие кинетику охлаждения стали: скорость охлаждения в среде 15–24 °С/с; температура водополимерной среды при закаливании: начало 20 °С, конец 50 °С. Характеристики стали марки 40Х после закалки в разработанной эмульсии: структурные дефекты не обнаружены; прокаливаемость – 20 мм; микроструктура – игольчатый тростит и мартенсит; твердость стали – 44 HRC; относительное удлинение – 17 %; предел текучести – 585 Н/мм<sup>2</sup>; предел прочности – 910 Н/мм<sup>2</sup>; относительное сужение – 62 %.

**Методология и методы исследования.** Методологической основой выполняемой работы являются результаты фундаментальных и прикладных исследований отечественных и зарубежных ученых в области коллоидной химии полимеров, технологии высокомолекулярных соединений и термическом производстве в процессе закалки стальных изделий. Методология работы построена на принципах стабилизации многокомпонентных коллоидных систем (эмульсий), их получении (эмульгировании) и применении в качестве закалочных сред при термической обработке улучшаемых сталей для изменения их структуры и физико-механических свойств. Полученные составы эмульсий были оценены по следующим показателям: реологические характеристики при изменении температурного режима и сдвиговой нагрузки; размер капель дис-

перной фазы; заряд на плоскости скольжения частиц; агрегативная устойчивость эмульсии, оцениваемая методом центрифугирования. Кроме того, использовались как стандартный методики, позволяющие оценить эффективность скорости охлаждения при помощи измерительных приборов, так и поверенное оборудование для оценки твердости и иных структурных особенностей закаленной в разработанной среде стали.

**Положения, выносимые на защиту:**

- способ, состав и режимы получения водных эмульсий ПМС, коллоидно-устойчивых в диапазоне различных концентраций и температур эксплуатации, предназначенных для использования в качестве ЗС при термообработке стальных деталей и изделий;
- корреляция между кинематической вязкостью ПМС масел (100, 200 и 300 сСт) и агрегативной устойчивостью их водных эмульсий, стабилизированных ПВС;
- характер влияния режима высокоскоростного эмульгирования методом инверсии фаз ПМС масел (ПМС-100, ПМС-200, ПМС-300) водным раствором ПВС на межфазовые взаимодействия компонентов эмульсии и ее коллоидно-химические свойства;
- значения, характеризующие эффективность водной эмульсии ПМС масла как закалочной среды, демонстрирующие кинетику охлаждения, физико-механические свойства и структурные особенности стали.

**Степень достоверности полученных результатов** обеспечена комплексным подходом к выполнению исследований, согласующимся с требованиями нормативной документации, при использовании сертифицированного и поверенного оборудования, гарантирующего достоверность полученных экспериментальных данных. Результаты выполненного исследования не противоречат общепризнанным фактам и согласуются с работами других авторов, специализирующихся в данной предметной области.

**Апробация результатов работы.** Основные положения диссертационной работы были представлены на международных и всероссийских (национальных) конференциях и форумах: «Инженерные задачи: проблемы и пути решения» (Архангельск, 2019, 2022, 2024); «Инновационные материалы и технологии в дизайне» (Санкт-Петербург, 2019, 2023–2025); «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (Кемерово, 2020); «Энергосбережение и инновационные технологии в топливно-энергетическом комплексе» (Тюмень, 2020, 2022); «Образование. Наука. Производство» (Белгород, 2022, 2024); «Перспективные материалы и передовые производственные технологии» (Воронеж, 2023); «XXX, XXXI Каргинские чтения» (Тверь, 2024, 2025); «Интеграционные процессы в научно-техническом и образовательном пространстве» (Бишкек, 2024); «Состояние и инновации технического сервиса конструкций, машин и оборудования», (Новосибирск, 2024); «Современные проблемы горно-металлургического комплекса» (Старый Оскол, 2024); «Промышленные покрытия. Актуальные технические решения» (Новосибирск, 2024, 2025); «Научно-практическая конференция им. Д.И. Менделеева» (Тюмень, 2025); «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2025).

**Внедрение результатов исследований.** С целью внедрения результатов работы разработан технологический регламент на производство водной эмульсии полиметилсилоксана, с выпуском опытной партии эмульсии ПМС для закалки стали на предприятии ООО Завод «Краски КВИЛ» (г. Белгород). Проведены опытно-промышленные испытания закалки хромистой конструкционной легированной стали в водной эмульсии полиметилсилоксанового масла на предприятии ЦЗЛ ООО «Белэнергомаш–БЗЭМ» (г. Белгород).

Теоретические и экспериментальные результаты исследований используются в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлениям «Химическая технология», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» и «Материаловедение и технологии материалов», магистров по направлениям «Наноматериалы» и «Материаловедение и технологии материалов».

**Публикации.** Результаты исследований, отражающие основные положения диссертационной работы, изложены в 12 научных публикациях, в том числе 4 статьи в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий и международные реферативные базы данных и системы цитирования, рекомендованных ВАК РФ.

**Личный вклад.** Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено решение научной задачи по получению эмульсии с требуемой закалочной способностью, характеризующейся равномерным теплоотводом и предотвращением дефектов структуры стали, достигнутое за счет обеспечения стабильности коллоидной системы и недопущения пленкообразования на поверхности стали. Проведен комплекс экспериментальных работ по изучению коллоидно- и физико-химических свойств ПМС масел различной молекулярной массы (кинематической вязкости 100, 200 и 300 сСт) как дисперсной фазы эмульсии, а также реологических характеристик и агрегативной устойчивости эмульсий, стабилизированных ПВС. Принято участие в подготовке публикаций, включая формирование основных результатов и выводов работы.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, основной части (четырёх глав), заключения, списка литературы, приложений. Результаты изложены на 153 страницах текста, включающего 15 таблиц, 34 рисунка, список литературы из 135 источников, 6 приложений.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Проведенный комплексный анализ результатов разработок ЗС на полимерной основе, их эксплуатации и изучения влияния на структурно-механические свойства сталей, изделий и конструкций на ее основе, выявил малую изученность эмульсионных составов. Это связано с существенными эксплуатационными ограничениями: выраженной склонностью к расслаиванию, необходимостью постоянного контроля реологических параметров и сложностью поддержания стабильного состава. Однако водополимерные эмульсии, обладая промежуточными охлаждающими свойствами между водой и маслом (традиционно используемыми ЗС), демонстрируют ряд уникальных технологических особенностей. Их способность обеспечивать водоподобную интенсивность охлаждения сочетается с мягким теплоотводом в высокотем-

пературном диапазоне, что является технологическим преимуществом, особенно при термической обработке улучшаемых сталей.

Исходя из предполагаемой области использования, выявлены проблемы и пути их решения как при получении водополимерных эмульсий, так и их эффективного использования в качестве ЗС (рис. 1). Получение эмульсии с требуемой закалочной способностью, характеризующейся равномерным теплоотводом и предотвращением дефектов структуры стали, возможно за счет обеспечения стабильности коллоидной системы и недопущения пленкообразования на поверхности стали. Для этого необходимо использовать в качестве дисперсной фазы водополимерной эмульсии термостойкий, гидрофобный, невясышающийся и химически инертный полимер – ПМС масло, который также гарантирует, что ЗС не вызовет коррозию стали. В качестве эмульгатора следует применять термопластичный полимер (ПВС). Такое сочетание обеспечит способность эмульсии к равномерному охлаждению при различных интервалах температур и, что критически важно, полное отсутствие на поверхности изделия термоизолирующей пленки. Кроме того, варьирование концентрации эмульсии напрямую влияет на технологичность процесса закалки (скорость охлаждения стали) и, как следствие, на итоговые физико-механические характеристики улучшаемых сталей. В совокупности использование водной эмульсии ПМС в качестве ЗС при термической обработке стальных изделий позволит добиться сравнимого с маслами технического эффекта при значительном сокращении их количества, сохранив высокую экологичность, энергосбережение и повысив эксплуатационную надежность стальных изделий. Это и явилось *рабочей гипотезой* данного исследования.



Рис. 1. Проблемы и пути их решения при создании водополимерных эмульсий для закалки стали

Для подтверждения выдвинутой гипотезы в ходе исследования были использованы следующие сырьевые компоненты: в качестве дисперсной фазы

эмульсии – ПМС масло марок ПМС-100, ПМС-200, ПМС-300 с различной кинематической вязкостью (100, 200, 300 сСт) (производитель ООО «Силан» (Россия)) по ГОСТ 13032-77 «Жидкости полиметилсилоксановые. Технические условия»; в качестве дисперсионной среды эмульсии – водный раствор ПВС марки SUNDY PVA 088-05, молекулярная масса ПВС 15000 г/моль (производитель SINOPEC SICHUAN VINYLON WORKS (Китай)).

В качестве контрольных образцов при определении эффективности эмульсии ПМС масла на закаливаемость стали и сравнения показателей были использованы три вида традиционных ЗС: полимерный раствор на основе полиакрилата железа марки ПК-М производства ООО «Полимер-тюмень»; индустриальное масло И-20А производства ООО «Газпромнефть-СМ»; техническая вода.

Оценку возможности и эффективности применения водной эмульсии ПМС масла в качестве ЗС при закалке металлов проводили на примере хромистой конструкционной легированной стали марки 40Х (цилиндрический образец 20×14 мм), которая применяется в промышленном машиностроении для изготовления соединительных элементов и деталей машин и агрегатов, подвергающихся механической обработке.

**Сравнительная оценка реологических характеристик эмульсии ПМС различной молекулярной массы как основы ЗС.** Для оценки характера взаимодействия ПВС с полиметилсилоксаном в водной среде и влияния конформации макромолекул полимерного водорастворимого эмульгатора (ПВС) на реологические характеристики водных эмульсий, на начальном этапе была изучена корреляция между кинематической вязкостью полиметилсилоксановых масел и агрегативной устойчивостью приготовленных на их основе эмульсий в присутствии водного раствора ПВС под влиянием температуры и сдвиговой нагрузки, а также определена наиболее стабильная система для получения высокоэффективной ЗС с контролируемыми свойствами.

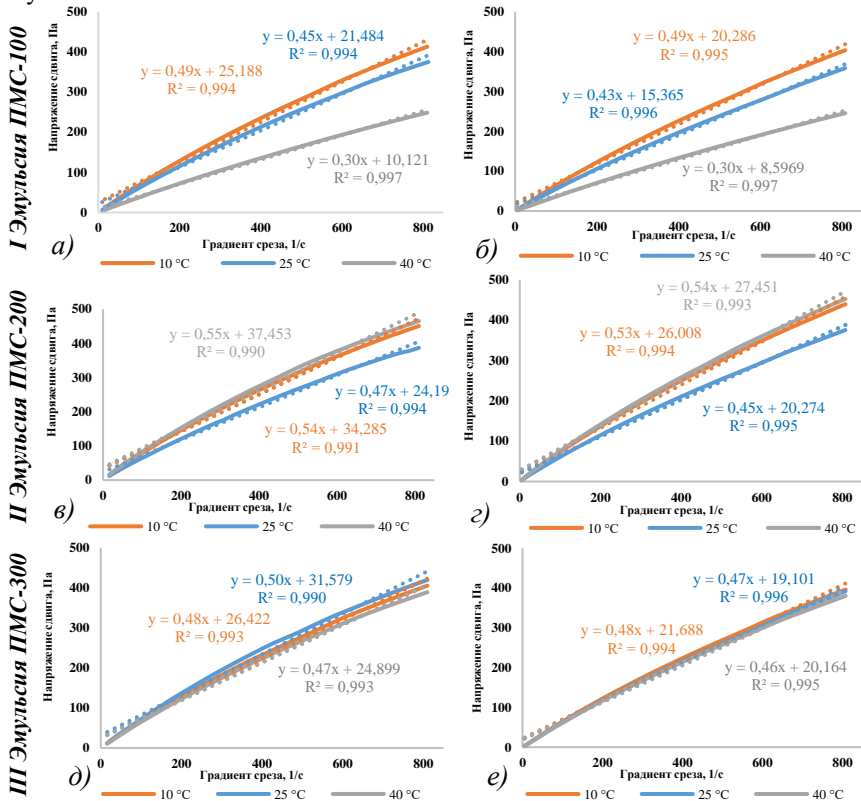
Под концентрацией эмульсии понималось содержание дисперсной фазы, а именно ПМС масла с различной кинематической вязкостью (100, 200 или 300 сСт), в общем объеме системы «ПМС масло – водный раствор ПВС». 12 %-ый водный раствор ПВС является эффективным эмульгатором силоксанов, обеспечивая высокую стабильность эмульсий, а также моноразмерность и гомогенность распределения капель силоксанов в водной дисперсионной среде (что было установлено автором ранее).

Исследуемый диапазон концентраций ПМС охватывал два принципиально важных состояния: исходные концентрированные эмульсии (табл. 1, рис. 2) и их последовательные разбавления дистиллированной водой – содержание эмульсии ПМС от 15 до 40 %, с шагом 5 % (рис. 3). Это позволило проследить изменение реологических свойств вплоть до области предельно малых концентраций дисперсной фазы, приближающихся к условиям практического применения закалочных растворов.

**Табл. 1.** Составы эмульсий

Марка ПМС	Сод-е компонентов, %	
	ПМС	12 %-ый водный раствор ПВС
100	45,3	54,7
200	45,9	54,1
300	47,9	52,1

Основополагающим фактором, определяющим реологическое поведение системы, является массовая доля дисперсной фазы. Эмульсии без разбавления ведут себя как ньютоновские жидкости, демонстрируя линейную зависимость напряжения сдвига от градиента среза и практически полное отсутствие тиксотропии (несходимость петель гистерезиса не превышает 5 %). Без какого-либо видимого расслоения эмульсия демонстрирует значение ньютоновской вязкости на 10–15 % больше при прямом ходе, чем при обратном. Характерное расхождение между реологическими кривыми в режиме увеличения (рис. 2 а, в, д) и уменьшения (рис. 2 б, г, е) градиента среза однозначно свидетельствует о наличии тиксотропных свойств только у не разбавленных эмульсий.



**Рис. 2.** Реограммы зависимости течения эмульсий ПМС масла, стабилизированных водным раствором ПВС, полученные в режиме увеличения (а, в, д) и уменьшения (б, г, е) градиента среза

Стоит отметить равномерное изменение реологических кривых течения жидкости в условиях изменения температуры для эмульсии на основе ПМС-300. Вероятно, это может быть связано с оптимальным соотношением между

количеством стабилизирующего агента и развитостью межфазных взаимодействий в системе.

Далее были проведены исследования вязкости эмульсий при последовательном разбавлении с анализом полученных результатов с помощью уравнения Крамера (1). В целях отслеживания изменения кривых, результаты измерений вязкости эмульсий при уменьшении градиента среза аппроксимировали линейным ньютоновским законом и строили зависимости вязкости от массовой доли ПМС-100, ПМС-200 и ПМС-300 в эмульсии и температуры +10, +25 и +40 °С (рис. 3).

$$\ln \eta_{\text{отн}} / c = [\eta] - k'' [\eta]^2 c, \quad (1)$$

где  $\eta_{\text{отн}}$  – относительная вязкость,  $[\eta]$  – характеристическая вязкость,  $k''$  – коэффициент Хаггинса,  $c$  – массовая доля раствора ПВС.

Это уравнение является основным для оценки реологических характеристик разбавленных растворов, связывающим характеристическую вязкость с молекулярной массой полимера. В данном исследовании уравнение использовано в качестве аппроксимационной модели для оценки относительных изменений эффективного гидродинамического объема капель дисперсной фазы в водной дисперсионной среде. Поскольку коммерческие ПМС масла маркируются по кинематической вязкости (100, 200, 300 сСт), в уравнении использовали условное значение вязкости, выраженное в сСт. Такая подстановка правомерна для сравнительного анализа, так как позволяет отследить влияние длины полимерной цепи ПМС на реологию эмульсии. Применение уравнения (1) в данном контексте оправдано тем, что в области предельного разбавления эмульсия ведет себя как система невзаимодействующих капель, а измеряемая характеристическая вязкость отражает вклад диспергированной фазы.

Постоянство коэффициента Хаггинса ( $k'' = 17,86$ ) для эмульсий на основе ПМС разной вязкости, подчиняющихся уравнению Крамера (степень достоверности аппроксимации  $R^2 > 0,95$ ), подтверждает отсутствие агрегации капель и неизменность гидродинамических условий на границе раздела фаз. Это свидетельствует о стабильности процессов межфазного взаимодействия поливинилового спирта (линейная зависимость гидродинамического объема от кинематической вязкости ПМС) и отсутствии смещения адсорбционно-сольватного равновесия на границе «ПМС – водный раствор ПВС» при увеличении молекулярной массы эмульгируемого ПМС. Таким образом, при разбавлении не происходит деструкции (коалесценции) дисперсной фазы, и

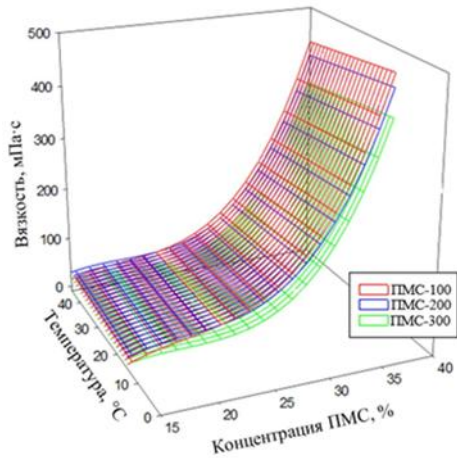


Рис. 3. Изменение вязкости от концентрации ПМС и температуры

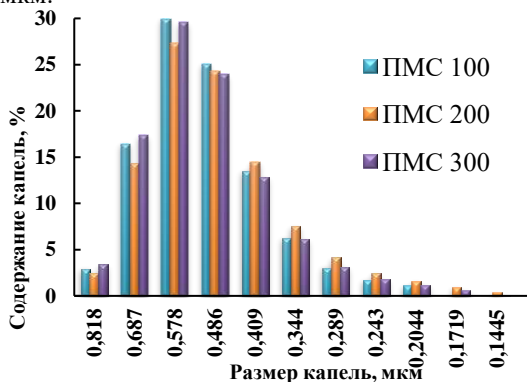
структура эмульсии сохраняется.

Выявленная зависимость имеет принципиальное значение для разработки рецептурно-технологических регламентов получения стабильных закалочных эмульсий с заданными эксплуатационными характеристиками, поскольку вязкость напрямую определяет термокинетические параметры охлаждения стальных деталей.

Таким образом, исследование реологических свойств эмульсий на основе ПМС масел с различной кинематической вязкостью (100, 200 и 300 сСт) позволило установить следующие ключевые зависимости. Эмульгирующая способность ПВС не зависит от кинематической вязкости ПМС, однако последняя оказывает предсказуемое линейное влияние на вязкость готовой эмульсии. Установлена корреляция между вязкостью масла и стерическим объемом капель, при этом структурные параметры капель сохраняются при изменении температурного режима и сдвиговой нагрузки. Стоит дополнительно отметить сохранение исходного состояния эмульсии даже при разбавлении, что указывает на кинетическую стабильность разработанной эмульсии. Сохранение структуры при разбавлении обусловлено устойчивостью адсорбционных слоев поливинилового спирта.

**Изучение коллоидно- и физико-химических свойств полиметилсилоксанового масла, как дисперсной фазы эмульсии.** Для подтверждения рабочей гипотезы в части возможности получения на основе ПМС масла методом высокоскоростного эмульгирования стабильной эмульсии, на следующем этапе работы были проанализированы коллоидно- и физико-химические показатели.

**Анализ распределения капель эмульсий ПМС по размерам по данным ДДСР.** Все три образца эмульсий (ПМС-100, ПМС-200, ПМС-300) демонстрируют схожее однородное распределение капель с одной ярко выраженной фракцией в диапазоне размера капель меньше 1 мкм. Основная масса капель во всех составах сосредоточена в интервале размеров ~ от 0,4 мкм до 0,7 мкм.



**Рис. 4.** Распределение размеров капель дисперсной фазы эмульсии в водной среде

стемы.

Для всех трех эмульсий максимум распределения приходится на фракцию с размером 0,578 мкм, где содержится наибольший процент капель (рис. 4). При этом эмульсия ПМС-100 обладает самым узким распределением капель: основной массив (суммарно около 84,7 %) находится в диапазоне 0,409–0,818 мкм, а доля крупных капель минимальна, что указывает на высокую стабильность системы.

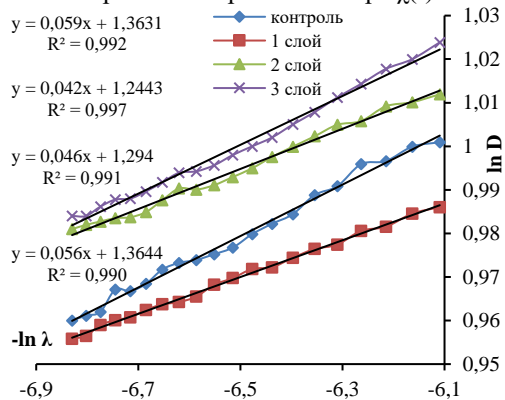
Таким образом, все три исследованных состава позволяют получать высокодисперсные прямые эмульсии в диапазоне размера капель менее 1 мкм, при выраженном максимуме ~570 нм, однако наилучшей однородностью и, как следствие, стабильностью обладает эмульсия на основе ПМС-100.

**Исследование эмульсий ПМС по величине  $\zeta$ -потенциала.** Помимо размера капель, с точки зрения коллоидной химии, показателем физической стабильности капель коллоидных систем на границе раздела «дисперсная фаза – дисперсионная среда» является величина  $\zeta$ -потенциала, которая позволяет выявить фактор устойчивости. Анализ его значения показал, что все исследованные составы эмульсий ПМС масла, стабилизированных ПВС, характеризуются низкими значениями, которые находятся в диапазоне от +8,20 до –4,84 мВ. Согласно теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО) такие значения  $\zeta$ -потенциала прямо указывают на то, что стабилизация разработанных эмульсий имеет преимущественно стерический характер, обусловленный формированием структурно-механического барьера макромолекулами ПВС на поверхности капель дисперсной фазы.

**Определение агрегативно-седиментационной устойчивости эмульсии.** Для получения достоверных данных о поведении эмульсий при хранении и эксплуатации агрегативно-седиментационная устойчивость эмульсий оценивалась методом центрифугирования (скорость 3000 об/мин, время 25 мин), последующим спектрофотометрическим анализом ( $\lambda$  от 450 до 925 нм) и определением размера капель эмульсий по калибровочной кривой Геллера  $\chi(r)$ .

**Табл. 2.** Результаты оценки устойчивости эмульсий

Основа	Слой	Коэф-т $\chi$	Размер, нм
ПМС-100	Контр.	0,0628	Более 160
	1	0,0612	
	2	0,0529	
	3	0,0614	
ПМС-200	Контр.	0,0676	
	1	0,0629	
	2	0,0654	
	3	0,0633	
ПМС-300	Контр.	0,059	
	1	0,0422	
	2	0,046	
	3	0,056	



**Рис. 5.** Результаты определения агрегативно-седиментационной устойчивости эмульсии ПМС-300

Ввиду ограниченности показателей кривой Геллера, отражающей результаты размера капель до 160 нм, анализ размера капель в составе эмульсии проводился по коэффициенту  $\chi$  (параметру рассеяния) (табл. 2), т.к. согласно кривой Геллера увеличение  $\chi$  коррелирует с увеличением размера капель ПМС. Показано, что все исследованные эмульсии характеризуются близкими значениями  $\chi$  (0,0422–0,0676), что подтверждает их высокую дисперсность.

Зависимость оптической плотности ( $D$ ) от длины волны ( $\lambda$ ) для эмульсий различных марок после центрифугирования указывает на их различную способность противостоять расслоению под действием центробежных сил. Однако показатель  $\chi$  свидетельствует о высокой равномерности распределения капель по глубине образца после центрифугирования и сопоставимости значений с контрольными образцами (без центрифугирования). Это свидетельствует о том, что даже под воздействием значительных центробежных сил (3000 об/мин) в эмульсиях не происходит интенсивного гравитационного разделения фаз или укрупнения капель. Наименьший разброс значений и минимальный размер капель зафиксирован для эмульсии на основе ПМС-300 (рис. 5), что указывает на ее несколько более высокую агрегативно-седиментационную устойчивость.

Таким образом, совокупность полученных данных позволяет заключить, что разработанные эмульсии обладают высокой агрегативно-седиментационной устойчивостью, характеризующейся сохранением субмикронного состояния и однородности распределения капель дисперсной фазы по объему системы даже в условиях ускоренного осаждения. Это качество является определяющим для обеспечения стабильности ЗС при хранении и в процессе эксплуатации.

Комплексное исследование реологических характеристик, дисперсности, электрокинетического потенциала и агрегативно-седиментационной устойчивости подтвердило, что все три марки ПМС пригодны для получения стабильных закалочных эмульсий. Разработанный метод высокоскоростного эмульгирования методом инверсии фаз с использованием ПВС обеспечивает формирование высокодисперсных систем с размером капель менее 1 мкм и максимумом ~570 нм независимо от кинематической вязкости масла. Установлено, что эмульгирующая способность ПВС не зависит от молекулярной массы ПМС, а вязкость эмульсий в рабочем диапазоне температур (от +10 до +40 °С) изменяется незначительно, что важно для практического применения. Низкие значения  $\zeta$ -потенциала (менее 10 мВ по модулю) свидетельствуют о стерическом характере стабилизации разработанных эмульсий. Данные центрифугирования подтверждают сохранение высокой дисперсности и однородности распределения капель после значительных нагрузок. Наиболее стабильной по совокупности показателей является эмульсия на основе ПМС-200, характеризующаяся минимальной вариацией размера капель по слоям и равномерным распределением, однако эмульсии на основе ПМС-100 и ПМС-300 также обладают достаточными для использования характеристиками. Полученные результаты имеют важное значение для коллоидной химии, углубляя понимание процессов стабилизации эмульсионных систем, и служат основой для создания высококачественных водополимерных ЗС с контролируемыми свойствами.

**Получение водной эмульсии ПМС масла.** Предложены рецептурно-технологические параметры термокинетического режима получения водных эмульсий полиметилсилоксановых масел высокоскоростным способом эмульгирования методом инверсии фаз, предназначенных для использования

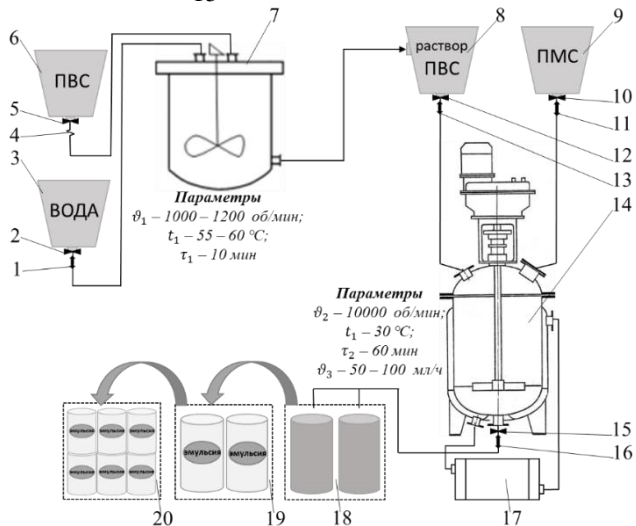
в качестве закалочной среды для термообработки стальных изделий и деталей (рис. 6). Данная технология позволяет получать агрегативно-седиментационно устойчивую однородную эмульсию с субмикронным размером капель, характеризующуюся низкой вязкостью 0,05–0,1 Па·с в широком диапазоне концентраций эмульсий 15–40 %.

**Оценка эффективности разработанной эмульсии в качестве закалочной среды.** Оценка физико-химической динамики

поведения разработанной эмульсии ПМС масла в процессе закалки образца стали показала снижение эффективной вязкости от температуры (рис. 7), аналогичное контрольным жидкостям, но с разной степенью интенсивности. В случае 25 %-ной эмульсии, наблюдается спад вязкости аналогичный спаду в ЗС ПК-М. Повышение концентрации эмульсии до 33 % приводит к нелинейному загущению при повышении температуры. Это может свидетельствовать о сильной структурной гетерогенности данных растворов, проявляющейся ввиду перестроения конформации ПВС и изменения размера капель эмульсии при повышении температуры.

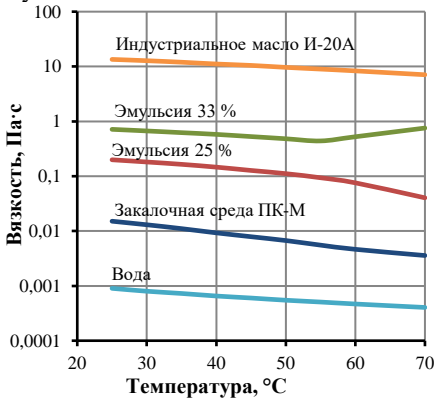
Для определения влияния концентрации эмульсии на теплоотвод и конечные свойства стали, исследована кинетика охлаждения и закаливаемости по методике ISO 9950 (рис. 8). Разбавленные (до концентрации 13,5 % и 7,5 %) эмульсии показывают более низкую скорость теплоотвода по сравнению как с И-20А, так и с ПК-М.

Установлены значения, характеризующие эффективность водной эмульсии ПМС масла как ЗС, демонстрирующие кинетику охлаждения стали: скорость охлаждения в среде 15–24 °С/с; температура водополимерной среды

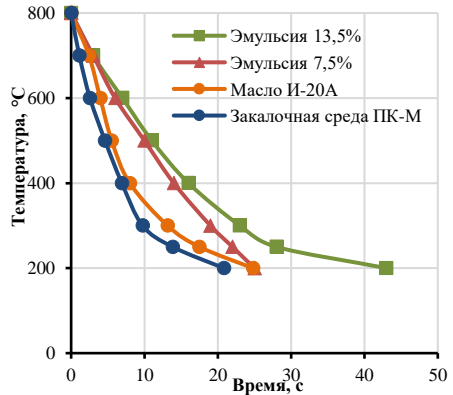


**Рис. 6.** Технологическая схема и параметры получения эмульсии. *Оборудование:* 1, 11, 13, 16 – пневматические насосы; 2, 5, 10, 12, 15 – насос с расходомером; 3 – расходная емкость с водой; 4 – насос системы мерников; 6 – расходная емкость с ПВС; 7 – емкость для получения водного р-ра ПВС; 8 – расходная емкость с р-ром ПВС; 9 – расходная емкость с ПМС; 14 – диссольвер для получения эмульсии; 17 – термостат; 18 – тарирование продукции; 19 – этикетировка; 20 – упаковка. *Параметры термокинетического режима:* скорость (об/мин) смешивания ( $\vartheta_1$ ), эмульгирования ( $\vartheta_2$ ), введения ПВС ( $\vartheta_3$ ) (мл/ч); температура смешивания ( $t_1$ ), эмульгирования ( $t_2$ ), °С; время смешивания ( $\tau_1$ ), эмульгирования ( $\tau_2$ ) мин

при закаливании: начало 20 °С, конец 50 °С. Характеристики стали марки 40X после закалки в разработанной эмульсии: структурные дефекты не обнаружены; прокаливаемость – 20 мм; микроструктура – игольчатый тростит и мартенсит; твердость стали – 44 HRC; относительное удлинение – 17 %; предел текучести – 585 Н/мм<sup>2</sup>; предел прочности – 910 Н/мм<sup>2</sup>; относительное сужение – 62 %.



**Рис. 7.** Зависимость вязкости эмульсии ПМС масла от температуры, как индикатор эффективности закаливаемости



**Рис. 8.** Зависимость температуры от времени охлаждения термоматчика в различных средах

Таким образом, теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность и эффективность получения и использования коллоидно-устойчивой водной эмульсии на основе ПМС масла и ПВС в качестве высококачественной и управляемой закалочной среды для термической обработки улучшаемых сталей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Итоги выполненного исследования.** Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено решение научной задачи по получению водной эмульсии на основе полиметилсилоксанового масла и поливинилового спирта в качестве высококачественной и управляемой закалочной среды при термической обработке улучшаемых сталей. Предложена феноменологическая модель процессов, протекающих в системе «закалочная эмульсия полиметилсилоксанового масла – сталь», раскрывающая механизм мягкого и управляемого режима охлаждения, базирующегося на формировании адсорбционных слоев, регулирующих теплоотвод в три стадии – пленочное кипение, пузырьковое кипение, конвекция.

Коллоидно-химически обоснована возможность формирования агрегативно-седиментационно устойчивых водных эмульсий полиметилсилоксановых масел в условиях высокоскоростного эмульгирования методом инверсии фаз. Доказано, что реализация предложенного термокинетического режима (подготовка водного раствора ПВС при  $\vartheta_1 = 1000\text{--}1200$  об/мин,  $\tau_1 = 10$  мин,  $t_1 = 55\text{--}60$  °С с последующим эмульгированием ПМС при  $\vartheta_2 = 10000$  об/мин,  $\tau_2$

= 1 ч,  $t_2 = 30$  °С и скорости введения эмульгатора  $\vartheta_3 = 50\text{--}100$  мл/ч) инициирует межфазные взаимодействия, обеспечивающие получение стабильных эмульсий с идентичной дисперсностью и выраженным максимумом размера капель  $\sim 570$  нм независимо от исходной вязкости дисперсной фазы.

Установлена прямая корреляция между кинематической вязкостью полиметилсилоксанового масла и агрегативной устойчивостью его водных эмульсий, стабилизированных поливиниловым спиртом. Выявлено, что данные зависимости подчиняются уравнению Крамера со степенью достоверности аппроксимации  $R^2 > 0,95$ , при этом постоянство коэффициента Хаггинса доказывает неизменность гидродинамических условий на границе раздела фаз. Экспериментально обосновано, что в интервале температур от  $+10$  до  $+40$  °С конформация макромолекул ПВС остается неизменной, что обеспечивает реологическую стабильность полимерной оболочки дисперсной фазы в производственных условиях применения закалочной среды.

Выявлен доминирующий механизм стабилизации исследуемых ПМС эмульсионных систем, заключающийся в формировании прочного структурно-механического барьера макромолекулами ПВС на поверхности капель дисперсной фазы. Стерический характер стабилизации разработанных эмульсий подтверждается низкими значениями электрокинетического потенциала (менее 10 мВ по модулю). Установлено, что сформированные адсорбционно-сольватные слои обеспечивают высокую агрегативно-седиментационную устойчивость системы, при этом композиция обладает оптимальными пространственно-стерическими характеристиками, что выражается в минимальной вариации размера капель в объеме.

Разработан состав и рецептурно-технологические параметры получения водных эмульсий полиметилсилоксанов высокоскоростным способом эмульгирования методом инверсии фаз, предназначенных для использования в качестве закалочной среды при термообработке стальных изделий и деталей. Данная технология позволяет получать агрегативно-седиментационно устойчивую однородную эмульсию с субмикронным размером капель, характеризующуюся низкой вязкостью  $0,05\text{--}0,1$  Па·с в широком диапазоне концентраций эмульсий  $15\text{--}40$  %.

Экспериментально доказано, что температурные условия и механические нагрузки не приводят к разрушению стабилизированных эмульсионных капель. Система демонстрирует высокую устойчивость, предсказуемость реологических характеристик и сохранение структурной целостности в широком интервале концентраций ПМС масла.

Установлены значения, характеризующие эффективность водной эмульсии ПМС масла как закалочной среды, демонстрирующие кинетику охлаждения стали: скорость охлаждения в среде  $15\text{--}24$  °С/с; температура водополимерной среды при закаливании: начало  $20$  °С, конец  $50$  °С. Характеристики стали марки 40Х после закалки в разработанной эмульсии: структурные дефекты не обнаружены; прокаливаемость –  $20$  мм; микроструктура – игольча-

тый тростит и мартенсит; твердость стали – 44 HRC; относительное удлинение – 17 %; предел текучести – 585 Н/мм<sup>2</sup>; предел прочности – 910 Н/мм<sup>2</sup>; относительное сужение – 62 %.

Теоретические положения диссертационной работы, результаты экспериментальных исследований могут быть *рекомендованы* для внедрения на предприятиях химической промышленности для производства закалочных сред, металлургической промышленности в термическом производстве при тепловой обработке сталей, а также лакокрасочной промышленности при производстве водных дисперсий; при подготовке бакалавров и магистров по направлениям «Химическая технология» и «Материаловедение и технологии материалов».

*Перспективы дальнейших исследований* целесообразно рассматривать в направлении: расширения спектра стабильности эмульсий кремнийорганических жидкостей при длительном хранении в интервале температур; расширения линейки силиконовых масел для увеличения номенклатуры обрабатываемых сталей; изучения возможности применения разработанных составов для термической обработки широкого класса конструкционных и инструментальных сталей.

#### СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ, В КОТОРЫХ ИЗЛОЖЕНЫ ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ РАБОТЫ

*В журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий и международные реферативные базы данных и системы цитирования, рекомендованных ВАК РФ*

1. *Strokova, V.V.* Evaluation of possibility of using polysiloxane water emulsion as quenching media for metal heat treatment / V.V. Strokova, **А.Ю. Рязанова**, P.S. Baskakov, A.V. Abzalilova // CIS Iron and Steel Review. – 2024. – Vol. 28. – P. 52–55. (*Scopus Q2, K1, УБС 2, WoS(ESCI) Q4*)

2. *Абзалилова, А.В.* Исследование конформационных изменений макромолекул водорастворимых полимеров, используемых в качестве эмульгаторов гидрофобизатора / А.В. Абзалилова, **А.Ю. Рязанова**, В.В. Строкова, Е.Н. Губарева, И.Г. Рыльцова, З.Н. Скворцова // Бутлеровские сообщения. – 2024. – Т. 79, № 9. – С. 68–76. (*K2, ИФ – 0,388*)

3. *Баскакова, М.В.* Оценка коллоидно-химических свойств полиэтилгидросилоксана различных производителей как компонента эмульсий / М.В. Баскакова, В.В. Строкова, **А.Ю. Рязанова**, П.С. Баскаков // Бутлеровские сообщения. – 2024. – Т. 78, № 6. – С. 92–98. (*K2, ИФ – 0,388*)

4. *Строкова, В.В.* Оценка влияния эмульгатора на свойства алкидной эмульсии на водной основе / В.В. Строкова, Э.М. Ишмухаметов, **А.Ю. Есина**, М.А. Степаненко, И.Ю. Маркова // Chemical Bulletin. – 2022. – Т. 5, № 3. – С. 39–48. (*CA(pt)*)

#### *В сборниках трудов конференций и иных изданиях*

5. *Рязанова, А.Ю.* Повышение эффективности закалки металлов за счет применения ресурсосберегающих полимерных сред в металлургическом производстве / А.Ю. Рязанова, П.С. Баскаков // Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Наука и производство : материалы двадцать первой

Всерос. науч.-практ. конф. – Старый Оскол: Изд-во Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», 2025. – С. 168–173.

6. **Рязанова, А.Ю.** Исследование закалочных сред для стальных деталей: эффективность водополимерных эмульсий / А.Ю. Рязанова, А.А. Голец, М.И. Вициенко // Материалы Междунар. науч.-практ. конф. им. Д.И. Менделеева, посвященной 60-летию ТИУ. Сб. статей конф. в 3-х томах. – Тюмень: Изд-во Тюменский индустриальный университет, 2025. – С. 137–139.

7. **Рязанова, А.Ю.** Виды закалочных сред при термической обработке металла / А.Ю. Рязанова // Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Наука и производство : материалы двадцать первой Всерос. науч.-практ. конференции. – Старый Оскол: Изд-во Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», 2024. – С. 112–115.

8. **Есина, А.Ю.** Особенности и способы получения полимерных эмульсий на водной основе / А.Ю. Есина, М.И. Вициенко, А.А. Голец // Энергосбережение и инновационные технологии в топливно-энергетическом комплексе : Материалы Национальной с междунар. участием науч.-практ. конф. студентов, аспирантов, ученых и специалистов. – Тюмень: Изд-во Тюменский индустриальный университет, 2022. – С. 251–254.

#### *В сборниках тезисов научных конференций*

9. **Рязанова, А.Ю.** Исследование влияния закалочной эмульсии на основе силикона на гидрофобные свойства и микроструктуру поверхности легированной стали / А.Ю. Рязанова // Физико-химия и технология неорганических материалов : сб. трудов XXII Российской ежегодной конф. молодых науч. сотрудников и аспирантов (с междунар. участием). – Москва: Изд-во Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 2025. – С. 74–76.

10. **Рязанова, А.Ю.** Модификация поливинилового спирта при получении эмульсии кремнийорганической смолы / А.А. Голец, А.Ю. Рязанова // XXXI Каргинские чтения : Тезисы докладов Ежегодной всерос. науч.-техн. конф. студентов и молодых ученых. – Тверь: Изд-во Тверской государственной университет, 2025. – С. 206.

11. **Голец, А.А.** Оценка микроструктурных особенностей водо-полимерных эмульсий / А.А. Голец, **А.Ю. Рязанова** // XXX Каргинские чтения : Тезисы докладов Ежегодной всерос. науч.-техн. конф. студентов и молодых ученых. – Тверь: Изд-во Тверской государственной университет, 2024. – С. 70.

12. **Есина, А.Ю.** К вопросу применения поливинилового спирта в различных отраслях промышленности / А.Ю. Есина, Э.М. Ишмухаметов, Л.Н. Ботцман, М.В. Никулина // Научно-технологические технологии функциональных материалов : Тезисы докладов VI Междунар. науч.-техн. конф. – Санкт-Петербург: Изд-во Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения, 2019. – С.43–44.

**РЯЗАНОВА АНАСТАСИЯ ЮРЬЕВНА**

**РАЗРАБОТКА И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОЙ ЭМУЛЬСИИ  
ДЛЯ ЗАКАЛКИ СТАЛИ**

1.4.10. Коллоидная химия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

---

Подписано в печать 14.05.2026. Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 1,16.  
Тираж 100 экз. Заказ № 61

Отпечатано в Белгородском государственном  
технологическом университете им. В.Г. Шухова  
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46