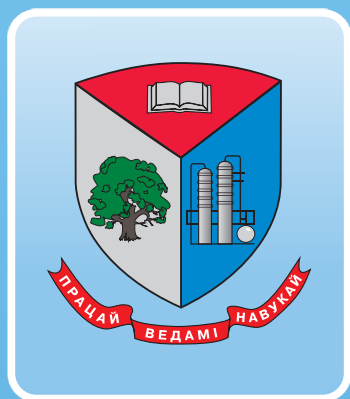


ISSN 2520-2669



ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал



Серия 2

**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,
БИОТЕХНОЛОГИИ,
ГЕОЭКОЛОГИЯ**

№ 1 (265) 2023 год

Рубрики номера:

Химические технологии. Биотехнологии
Геоэкология



Минск 2023

Учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет»

ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал

Издается с июля 1993 года

Серия 2

**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,
БИОТЕХНОЛОГИИ,
ГЕОЭКОЛОГИЯ**

№ 1 (265) 2023 год

Выходит два раза в год

Минск 2023

Учредитель – учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

Главный редактор журнала – Войтов Игорь Витальевич, доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь

Редакционная коллегия журнала:

Шетько С. В., кандидат технических наук, доцент (заместитель главного редактора), Республика Беларусь;
Жарский И. М., кандидат химических наук, профессор (заместитель главного редактора), Республика Беларусь;
Черная Н. В., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Прокопчук Н. Р., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Водопоьянов П. А., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор философских наук, профессор, Республика Беларусь;
Новикова И. В., доктор экономических наук, профессор, Республика Беларусь;
Наркевич И. И., доктор физико-математических наук, профессор, Республика Беларусь;
Куликович В. И., кандидат филологических наук, доцент, Республика Беларусь;
Торчик В. И., доктор биологических наук, Республика Беларусь;
Барчик Стэфан, доктор наук, профессор, Словацкая Республика;
Жантасов К. Т., доктор технических наук, профессор, Республика Казахстан;
Харша Ратнавира, доктор наук, профессор, Королевство Норвегия;
Пайвинен Ристо, доктор наук, профессор, Финляндская Республика;
Кох Барбара, доктор наук, профессор, Федеративная Республика Германия;
Лаккида П. И., доктор сельскохозяйственных наук, профессор, Украина;
Головко М. Ф., член-корреспондент НАН Украины, доктор физико-математических наук, профессор, Украина;
Щекин А. К., член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, профессор, Российская Федерация;
Маес Воутер, доктор химических наук, профессор, Королевство Бельгия;
Бир Петр, доктор технических наук, профессор, Республика Польша;
Горинштейн Ш., доктор наук, профессор, Государство Израиль;
Эркаев А. У., доктор технических наук, профессор, Республика Узбекистан;
Башкиров В. Н., доктор технических наук, профессор, Российская Федерация;
Каклаускас А., доктор экономических наук, профессор, Литовская Республика;
Каухова И. Е., доктор фармацевтических наук, профессор, Российская Федерация;
Хассель Л. Г., доктор наук, профессор, Королевство Швеция;
Флюрик Е. А., кандидат биологических наук, доцент (секретарь), Республика Беларусь.

Редакционная коллегия серии:

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

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

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

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

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

Свидетельство о государственной регистрации средств массовой информации

№ 1329 от 23.04.2010, выданное Министерством информации Республики Беларусь.

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

Educational institution
“Belarusian State Technological University”

PROCEEDINGS OF BSTU

Scientific Journal

Published monthly since July 1993

Issue 2

**CHEMICAL ENGINEERING,
BIOTECHNOLOGIES,
GEOECOLOGY**

No. 1 (265) 2023

Published biannually

Minsk 2023

Publisher – educational institution “Belarusian State Technological University”

Editor-in-chief – Voitau Ihar Vital’evich, DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus

Editorial (Journal):

Shet’ko S. V., PhD (Engineering), Associate Professor (deputy editor-in-chief), Republic of Belarus;
Zharskiy I. M., PhD (Chemistry), Professor (deputy editor-in-chief), Republic of Belarus;
Chernaya N. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Prokopchuk N. R., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Vodop’yanov P. A., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Philosophy), Professor, Republic of Belarus;
Novikova I. V., DSc (Economics), Professor, Republic of Belarus;
Narkevich I. I., DSc (Physics and Mathematics), Professor, Republic of Belarus;
Kulikovich V. I., PhD (Philology), Associate Professor, Republic of Belarus;
Torchik V. I., DSc (Biology), Republic of Belarus;
Barčík Štefan, DSc, Professor, Slovak Republic;
Zhantassov K. T., DSc (Engineering), Professor, Republic of Kazakhstan;
Harsha Ratnaweera, DSc, Professor, Kingdom of Norway;
Paivinen Risto, DSc, Professor, Republic of Finland;
Koch Barbara, DSc, Professor, Federal Republic of Germany;
Lakida P. I., DSc (Agriculture), Professor, Ukraine;
Golovko M. F., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine, DSc (Physics and Mathematics), Professor, Ukraine;
Shchekin A. K., Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, DSc (Physics and Mathematics), Professor, Russian Federation;
Maes Wouter, DSc (Chemistry), Professor, Kingdom of Belgium;
Beer Piotr, DSc (Engineering), Professor, Republic of Poland;
Gorinshteyn Sh., DSc, Professor, State of Israel;
Erkayev A. U., DSc (Engineering), Professor, Republic of Uzbekistan;
Bashkirov V. N., DSc (Engineering), Professor, Russian Federation;
Kaklauskas A., DSc (Economics), Professor, Republic of Lithuania;
Kaukhova I. E., DSc (Pharmaceutics), Professor, Russian Federation;
Hassel L. G., DSc, Professor, Kingdom of Sweden;
Flyurik E. A., PhD (Biology), Associate Professor (secretary), Republic of Belarus.

Editorial (Issue):

Prokopchuk N. R., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor (managing editor), Republic of Belarus;
Eshchenko L. S., DSc (Engineering), Professor (sub-editor), Republic of Belarus;
Tsyganov A. R., Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Agriculture), Professor, Republic of Belarus;
Levitskiy I. A., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Vaytekhovich P. E., DSc (Engineering), Associate Professor, Republic of Belarus;
Dormeshkin O. B., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Leont’ev V. N., PhD (Chemistry), Associate Professor, Republic of Belarus;
Chernaya N. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Pan’kov V. V., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Bogdanova V. V., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Vorob’yeva T. N., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Akulich P. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Yaglov V. N., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Skripiūnas Gintautas, DSc (Engineering), Professor, Republic of Lithuania;
Zhantassov K. T., DSc (Engineering), Professor, Republic of Kazakhstan;
Harsha Ratnaweera, DSc, Professor, Kingdom of Norway;
Potkin V. I., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Republic of Belarus;
Kruľ L. P., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Reshetnikov V. N., Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Biology), Professor, Republic of Belarus;
Titok V. V., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Biology), Republic of Belarus;
Kaukhova I. E., DSc (Pharmacy), Professor, Russian Federation;
Kuz’minskiy E. V., DSc (Chemistry), Professor, Ukraine;
Mosiej Jozef, DSc (Agriculture), Professor, Republic of Poland;
Stoyanov O. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Tatarstan, Russian Federation;
Karmanova O. V., DSc (Engineering), Professor, Russian Federation;
Gorinshteyn Sh., DSc, Professor, State of Israel;
Erkayev A. U., DSc (Engineering), Professor, Republic of Uzbekistan;
Baranovskaya E. I., PhD (Engineering) (executive editor), Republic of Belarus;
Flyurik E. A., PhD (Biology), Associate Professor (secretary), Republic of Belarus.

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

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

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

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

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ, БИОТЕХНОЛОГИИ

CHEMICAL ENGINEERING, BIOTECHNOLOGIES

УДК 637.07

Т. М. Шачек¹, Е. Н. Зеленкова¹, С. Г. Травкина², А. С. Пенкрат¹, А. С. Мешкова¹
¹Белорусский государственный технологический университет
²ООО «Технотрейд»

ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИ ОЦЕНКЕ СРОКОВ ГОДНОСТИ ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ

Определены основные факторы, влияющие на процессы порчи пищевой продукции при ее реализации в современных условиях. Проведены исследования по верификации сроков годности отдельных видов продукции из мяса и мяса птицы.

Объектами исследования являлись охлажденные полуфабрикаты из мяса птицы, упакованные под вакуумом, и термически обработанные готовые мясные продукты – сосиски и паштет. Образцы продукции были отобраны в объектах розничной торговли. Длительность и условия хранения образцов в лабораторном эксперименте определяли на основании требований ТНПА на отдельные виды продукции и информации, указанной на маркировке производителем. В объектах исследования изучали изменение микробиологических, органолептических показателей, а также характеристик окислительной порчи – кислотного и перекисного чисел.

Подтверждена микробиологическая стабильность всех исследуемых образцов продукции в пределах срока годности. При этом в процессе хранения полуфабрикатов из мяса птицы и готовых мясных продуктов постепенно ухудшались все органолептические показатели качества. Для термически обработанных готовых мясных продуктов установлен характер изменения показателей окислительной порчи: увеличение кислотного числа до 400% и снижение перекисного числа до 80% относительно исходного уровня.

Ключевые слова: мясо птицы, мясная продукция, транспортирование, хранение, срок годности, верификация, планирование эксперимента, микробиологическая безопасность, органолептические характеристики, окислительная порча.

Для цитирования: Шачек Т. М., Зеленкова Е. Н., Травкина С. Г., Пенкрат А. С., Мешкова А. С. Планирование эксперимента при оценке сроков годности пищевой продукции // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 1 (265). С. 5–14. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-1.

T. M. Shachek¹, E. N. Zelenkova¹, S. G. Travkina², A. S. Penkrat¹, A. S. Meshkova¹
¹Belarusian State Technological University
²LLC “Technotrade”

EXPERIMENTAL DESIGN IN SHELF LIFE EVALUATION OF FOOD PRODUCTS

The main factors influencing the processes of spoilage of food products during its implementation in modern conditions are determined. Studies have been carried out to verify the expiration dates of particular types of meat products and poultry meat semi-finished products.

The objects of research were semi-finished poultry meat products cooled in vacuum packaging and ready-to-eat meat products – sausages and pate. Sampling of products was done in retail outlets. The duration and conditions of samples storage in a laboratory experiment were determined on the basis of the technical regulatory framework for certain types of products and the information indicated on the manufacturer’s label. Microbiological and organoleptic characteristics, as well as characteristics of oxidative spoilage – acid and peroxide numbers – were studied in the objects.

The microbiological stability of all tested product samples was confirmed within the expiration date. At the same time, during the storage of semi-finished and ready-to-eat meat products, all organoleptic quality indicators gradually deteriorated. For heat-treated meat products, the nature of changes in oxidative spoilage indicators has been established: acid number increased up to 400% and peroxide number decreased to 80% relative to the initial level.

Keywords: poultry meat, meat products, transportation, storage, shelf life, verification, experiment planning, microbiological safety, organoleptic characteristics, oxidative spoilage.

For citation: Shachek T. M., Zelenkova E. N., Travkina S. G., Penkrat A. S., Meshkova A. S. Experimental design in shelf life evaluation of food products. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2023, no. 1 (265), pp. 5–14. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-1 (In Russian).

Введение. Все пищевые продукты состоят из первичных биоматериалов, которые со временем неизбежно разлагаются и портятся. Порча является причиной возникновения проблем пищевой безопасности, когда продукт может вызвать заболевание и даже смерть потребителя. Менее серьезные случаи порчи могут проявляться в ухудшении цвета, вкуса и аромата продукта до такой степени, что он является неприемлемым. Процессы, приводящие к порче пищевых продуктов, могут быть классифицированы по трем основным типам: микробиологические, химические и физические. Несомненно, между этими тремя видами существует некоторая корреляция [1–3].

Особое внимание и со стороны производителей, и специалистов в области гигиены всегда уделялось именно микробиологической порче. Микроорганизмы попадают в пищевой продукт на любой стадии технологической цепи. Способность к развитию тех или иных микроорганизмов определяется их видом, самим продуктом и условиями окружающей среды, т. е. созданием специфических условий – наличие питательных веществ, активность воды, pH, температура и присутствие кислорода. Современные пищевые технологии используют широкий спектр методов и способов, позволяющих свести к минимуму микробную контаминацию сырья/полуфабрикатов в процессе производства и возможности развития микрофлоры в готовом продукте: высокие гигиенические стандарты для предприятий, разнообразие средств и добавок антимикробного действия, современные способы упаковки с регулируемым газовым составом и др. [4–7].

Следующей причиной порчи пищевых продуктов являются химические реакции или реакции деградации их химических компонентов – белков, жиров и углеводов. Скорость этих реакций также зависит от воздействия активности воды, температуры хранения, pH, освещения или присутствия кислорода. Продукты химических реакций влияют на цвет, вкус, аромат и/или текстуру пищевого продукта. Несмотря на имеющуюся серьезную теоретическую базу в данной области [1–3], вопрос качества протекающих химических реакций и количества образующихся в результате продуктов постоянно остается открытым ввиду многокомпонентности современных рецептур, использования различных влагоудерживающих добавок, противомикробных веществ и др., применения современных способов технологической обработки сырья и

упаковки готовой продукции [6–9]. Например, при обработке мяса птицы или переработке различных видов мяса в настоящее время используется большой спектр добавок, способствующих повышению качества и обеспечению безопасности готового продукта за счет снижения активности воды, регулирования pH и др. Основные компоненты данных составов (добавок, технологических вспомогательных средств) – различные органические кислоты, с одной стороны, оказывают антимикробное действие [10, 11], а с другой – могут способствовать окислению жировой составляющей продукта, что может приводить к химической порче.

Порча третьего типа – физическая – происходит вследствие структурных изменений или структурной нестабильности пищевых продуктов. К ней относят, например, механические повреждения. Различные изменения физической природы могут интенсифицировать ферментативные реакции, способствовать размножению микроорганизмов, влиять на миграцию влаги в пищевом продукте или массообмен его компонентов.

Особую актуальность эта проблема имеет для современного пищевого бизнеса, целью которого является увеличение рынков сбыта и поиск потребителей, в том числе и далеко за пределами своей страны. Реализация продукции сегодня – это многостадийные логистические процессы, при которых операции погрузки/разгрузки повторяются свыше 10 раз. Это приводит к непреднамеренному кратковременному нарушению установленных условий хранения продукции, что в результате может стать причиной физической, а впоследствии и химической порчи пищевого продукта.

Вместе с тем при определении сроков годности пищевых продуктов в лабораторном эксперименте создают такие условия хранения и задают такую продолжительность испытаний, которые установлены действующими техническими нормативными правовыми актами и содержатся в информации, выносимой на маркировку производителем. Установленный таким образом срок годности будет актуален в случае доставки продукции от предприятия-изготовителя непосредственно к точке ее реализации, включая максимально две погрузочно-разгрузочные операции.

Следует обратить внимание и на перечень исследуемых характеристик при оценке сроков годности. В соответствии с требованиями [12] программа лабораторных исследований для установления или продления сроков годности формируется исходя из

значения активности воды (A_w) конкретного вида продукции. Для мяса птицы и продуктов из мяса – это органолептические и микробиологические показатели [13]. Кроме того, в пищевых продуктах с содержанием жира более 5% обязательным является контроль окисления жирового компонента. Однако критерии для оценки последних отсутствуют: нормативы показателей окислительной порчи для мясных продуктов не регламентированы. Следовательно, заключение по срокам годности, содержащее обоснованные выводы с критериями оценки, можно выдать только на основании двух групп показателей – органолептических и микробиологических.

Учитывая вышесказанное, целью данной работы являлась верификация сроков годности некоторых образцов продукции из мяса птицы и мясной продукции, отобранных в организациях розничной торговли, с применением стандартной и альтернативной программ исследований.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- обоснован выбор объектов исследований;
- разработаны программы исследований для различных видов исследуемых образцов;
- определены критерии для оценки соответствия образцов продукции в ходе исследований;
- изучена динамика оцениваемых показателей в течение срока годности образцов продукции с учетом коэффициентов резерва.

Основная часть. Объекты, материалы и методы исследования. Объектами исследований являлись мясные продукты – охлажденные полуфабрикаты натуральные из мяса птицы в вакуумной упаковке (филе и голень цыпленка бройлера), а также готовые к употреблению и упакованные в герметичную потребительскую упаковку: сосиски мясодержащие (упакованные под вакуумом), сосиски детские вареные (упаковка в ГМС) и паштет утиный, характеристика которых приведена в табл. 1. Выбор данных объектов был обусловлен следующими причинами:

1) возможностью механических воздействий (вибрации) на продукцию в процессе ее транспортировки;

2) высокой вероятностью кратковременных нарушений условий хранения в процессе транспортировки продукции.

Отбор проб продукции выполняли в соответствии с СТБ ГОСТ Р 51447–2001 в организациях розничной торговли, поставка товаров в которые осуществляется из логистических центров. Для каждого наименования продукции отбирали необходимое количество проб от одной партии с целью выполнения всей программы исследований.

План испытаний для верификации сроков годности составляли с учетом требований [12] и ГОСТ ISO 16779–2017 (п. 4.4). Продолжительность исследования для особо скоропортящихся продуктов (образцов 1 и 2) устанавливали с учетом коэффициента резерва, равного 1,5. План эксперимента показан на рис. 1.

Стандартная программа исследований использовалась для образцов 1 и 2 и включала изучение динамики микробиологических и органолептических показателей. Временем начала эксперимента являлось окончание последней технологической операции производства полуфабрикатов (табл. 1). В дальнейшем отбор проб для определения контролируемых показателей осуществляли через каждые 24 ч.

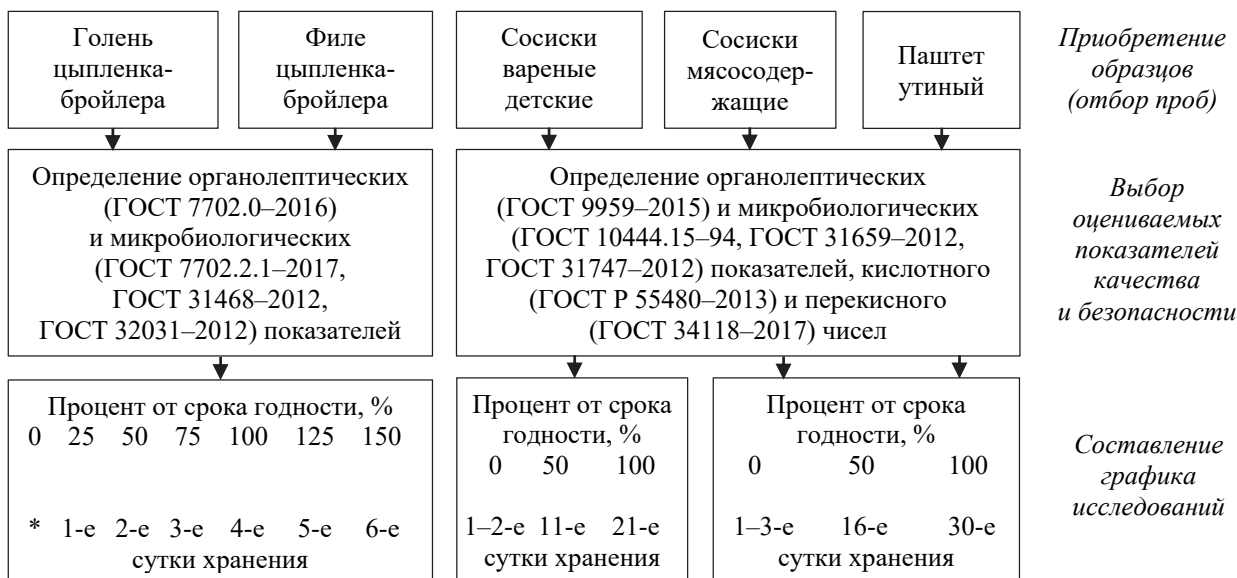
Альтернативная программа исследований была разработана для образцов 3–5, в рамках которой дополнительно к количественной оценке микробиоты и органолептических характеристик в период срока годности изучали динамику показателей окислительной порчи – кислотное и перекисное числа. Период доставки образцов в торговую сеть не превышал 1–3 сут после окончания технологического цикла, что и являлось временем начала эксперимента. Контролируемые показатели также были оценены в середине и конце срока годности образцов мясных продуктов. Уменьшение точек отбора в сравнении с полуфабрикатами было обусловлено наибольшей устойчивостью к порче термически обработанных продуктов (рис. 1).

На первом этапе исследований (в точке 0% от срока годности) в дополнение к указанным показателям во всех образцах определяли активность воды по ГОСТ ISO 21807–2015.

Таблица 1

Характеристика объектов исследования

Образец	Продукция	ТНПА на продукцию	Дата изготовления	Срок годности при температуре $(2 \pm 2)^\circ\text{C}$, сут
1	Филе цыпленка-бройлера охлажденное в вакуумной упаковке	ГОСТ 31936–2012, ТУ ВУ 100098867.277–2011 [14]	25.10.2021 9:00	4
2	Голень цыпленка-бройлера охлажденная в вакуумной упаковке			
3	Сосиски мясодержащие	ГОСТ 23670–2019	17.11.2021	30
4	Сосиски вареные детские		21.11.2021	21
5	Паштет утиный	ГОСТ Р 55334–2012	21.11.2021	30



Примечание. * – свежизготовленные продукты.

Рис. 1. Схема исследований

Определение количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов проводили по ГОСТ 7702.2.1–2017 и ГОСТ 10444.15–94, бактерий *Listeria monocytogenes* – в соответствии с ГОСТ 32031–2012, сальмонелл – по ГОСТ 31468–2012 и ГОСТ 31659–2012, БГКП – согласно ГОСТ 31747–2012.

Органолептическая оценка образцов 1 и 2 выполнялась с применением 5-балльных шкал, разработанных авторами, по следующим показателям: цвет, запах, консистенция и состояние поверхности (табл. 2). При этом оценка в 1 и 2 балла соответствует неприемлемому качеству, т. е. полуфабрикат считается не годным к употреблению. Оценка

в 3 балла отвечает удовлетворительному качеству, и такой продукт можно употреблять, однако он не соответствует ожиданиям потребителя. Оценка в 4 балла – это хорошее качество и 5 – отличное.

Оценку окислительной порчи образцов 3–5 осуществляли согласно ГОСТ Р 55480–2013 (кислотное число) и ГОСТ 34118–2017 (перекисное число).

Результаты исследования. В процессе проведения исследований на всех этапах эксперимента проводился мониторинг температуры хранения всех образцов, в ходе которого было подтверждено выполнение рекомендаций изготовителя к условиям хранения продукции – $(2 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Таблица 2

Балльная шкала оценки полуфабрикатов из мяса курицы

Показатель	Характеристика		Балл
	Голень	Филе	
Цвет	Розовый, равномерный (кожа – бледно-желтая)	Розовый, равномерный	5
	Светло-розовый, неравномерный (кожа – бледно-желтая)	Светло-розовый, неравномерный	4
	Темно-розовый, неравномерный (кожа – с оттенками других цветов)	Темно-розовый, неравномерный	3
	От светло- до темно-розового, с оттенками другого цвета (серый, зеленый, желтый)		2
	Серый/желтый/зеленый/наличие крови		1
Запах	Характерный, приятный, свежего мяса, без постороннего запаха		5
	Характерный, но менее ощущаемый, без постороннего запаха		4
	Слабый, не ощущается запах свежего мяса, посторонний запах отсутствует		3
	Несвежий, с наличием слабого неприятного запаха		2
	Испорченный, аммиачный, гнилостный, резкий		1
Консистенция и состояние поверхности	Плотная, упругая, хорошо держится на кости	Плотная, упругая	5
	Плотная, менее упругая		4
	Однородная, менее плотная, есть жидкость, плохо держится на кости	Однородная, менее плотная, есть жидкость	3
	Рыхлая, слабая, с жидкостью		2
	Рыхлая, разваливающаяся, покрытая слизью		1

Результаты определения активности воды и показателей микробиологической безопасности в исследуемых образцах на начальном этапе срока годности приведены в табл. 3. Из табл. 3 видно, что показатель активности воды принимал высокие значения в интервале 0,91–0,99, что характерно для необработанного сырого мяса птицы и продуктов переработки мяса и подтверждает принадлежность к группе скоропортящихся пищевых продуктов. Значения микробиологических показателей не превышали нормативы безопасности, установленные соответствующими регламентами (ТР ТС 034/2013, ТР ТС 021/2011, ТР ЕАЭС 051/2021).

При изучении динамики микробиологических показателей на протяжении всего периода верификационного эксперимента (6 сут для образцов 1 и 2, 21–30 сут – для образцов 3–5) была отмечена тенденция к увеличению КМАиФАНМ (табл. 4). При этом в образцах охлажденных полуфабрикатов данные микроорганизмы накапливались в большей степени, нежели в термически обработанных продуктах и к концу исследованного

периода хранения достигли величин в диапазоне $(0,9-3,1) \cdot 10^5$. Однако превышение регламентируемого норматива (не более $5 \cdot 10^5$ КОЕ в 1 г) не было достигнуто даже на 6-е сутки хранения продукции.

Аналогичные результаты были получены и при количественной оценке микробиоты термически обработанных продуктов. Тенденция по увеличению КМАиФАНМ не обнаружила превышения действующего норматива для рассматриваемых объектов исследования – $1 \cdot 10^3$ для сосисок (ТР ТС 034/2013) и $2 \cdot 10^3$ для паштета утиного (ТР ТС 021/2011).

Другая ситуация наблюдалась при органолептической оценке исследуемых образцов полуфабрикатов и готовой к употреблению мясной продукции (табл. 5, рис. 2 и 3).

Так, все органолептические показатели образцов сосисок и паштета в течение всего периода испытаний ухудшались, и к концу эксперимента было обнаружено выделение влаги, мягкая консистенция и слегка кислый запах во всех исследованных пробах (табл. 5).

Таблица 3

Результаты определения активности воды и микробиологических показателей в исследуемых образцах на начальном этапе хранения (0% от срока годности)

Показатель, ед. изм.	Значение показателя						
	для охлажденных полуфабрикатов из мяса птицы			для готовых мясных продуктов			
	фактическое		нормируемое	фактическое			нормируемое
	филе	голень		сосиски мясосодержащие	сосиски вареные детские	паштет утиный	
Активность воды	0,951	0,967	–	0,989	0,985	0,982	–
КМАиФАНМ, КОЕ/г	$1,8 \cdot 10^1$	$2,9 \cdot 10^1$	$5,0 \cdot 10^5$	$9,0 \cdot 10^1$	$7,8 \cdot 10^1$	$6,2 \cdot 10^1$	$1,0 \cdot 10^3$ (сосиски) $2,0 \cdot 10^3$ (паштет)
<i>Listeria monocytogenes</i>	Не обнаружено		Не допускается в 25 г	–	–	–	–
Патогенные, в том числе сальмонеллы	Не обнаружено			–	–	–	–
БГКП	–	–	–	Не обнаружено			Не допускается

Таблица 4

Результаты исследования изменения КМАиФАНМ в течение периода испытаний

Продукция	КМАиФАНМ (КОЕ/г) на этапах эксперимента, % от срока годности						
	0	25	50	75	100	125	150
Филе	$1,8 \cdot 10^1$	$7,5 \cdot 10^1$	$2,1 \cdot 10^2$	$6,9 \cdot 10^2$	$3,6 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^5$
Голень	$2,9 \cdot 10^1$	$9,3 \cdot 10^1$	$4,8 \cdot 10^2$	$9,1 \cdot 10^2$	$7,8 \cdot 10^3$	$3,3 \cdot 10^4$	$0,9 \cdot 10^5$
Сосиски мясосодержащие	$9,0 \cdot 10^1$	–	$2,8 \cdot 10^2$	–	$4,1 \cdot 10^2$	–	–
Сосиски вареные детские	$7,8 \cdot 10^1$	–	$2,6 \cdot 10^2$	–	$3,8 \cdot 10^2$	–	–
Паштет утиный	$6,2 \cdot 10^1$	–	$2,4 \cdot 10^2$	–	$4,2 \cdot 10^2$	–	–

Таблица 5

**Результаты исследований органолептических характеристик
термически обработанных образцов продукции**

Точки контроля	Органолептические характеристики		
	консистенция	внешний вид	запах и вкус
Сосиски мясосодержащие			
0% от срока годности	Плотная, упругая	Сухая поверхность	Ярко выраженный
50% от срока годности	Менее упругая	Слегка увлажненная поверхность	Менее выраженный
100% от срока годности	Мягкая	Увлажненная поверхность	Кислое послевкусие
Сосиски вареные детские			
0% от срока годности	Упругая	Сухая поверхность	Ярко выраженный
50% от срока годности	Менее упругая	Слегка увлажненная поверхность	Менее выраженный
100% от срока годности	Мягкая	Увлажненная поверхность	Кислое послевкусие
Паштет утиный			
0% от срока годности	Нежная мажущаяся	Сухая поверхность	Ярко выраженный
50% от срока годности	Нежная мажущаяся	Слегка увлажненная поверхность	Менее выраженный
100% от срока годности	Мажущаяся, наличие свободной влаги	Увлажненная поверхность	Кислое послевкусие

В полуфабрикатах из мяса птицы также постепенно ухудшались все органолептические показатели – запах, цвет, консистенция голени и филе (рис. 2 и 3).

Как видно из представленных на рис. 2 и 3 данных, неприемлемое качество продукции (оценка менее 3 баллов) было обнаружено на 4-е сутки хранения. А среднее качество, которое влияет на потребительскую оценку, наблюдалось, начиная с 3-х суток хранения для филе и со 2-х для голени.

Следует отметить, что запах оказался критическим показателем для голени, которая относится к мясокостным полуфабрикатам и более подвержена биохимическим изменениям в области, близлежащей к кости. Его значительное ухудшение было отмечено уже со 2-х суток хранения (3,3 балла) и достигло к концу исследованного периода значения в 1,3 балла, что делает продукт непригодным к употреблению.

Таким образом, в ходе изучения динамики контролируемых показателей в полуфабрикатах было обнаружено существенное снижение

именно органолептических характеристик. При этом в ходе лабораторного эксперимента не было подтверждено (табл. 4), что развитие микробиоты являлось ее основной причиной. Следовательно, можно сделать вывод о наличии источников (факторов) химической порчи, способствующих ухудшению органолептических свойств продукции.

Одним из таких факторов являются продукты химических превращений, а именно, разложения органических кислот (например, молочной) и их солей, входящих в состав используемых пищевых добавок и участвующих в окислении жировой составляющей продукта [10, 11].

Исходя из вышесказанного в ходе верификационного эксперимента сроков годности термически обработанных готовых мясных продуктов (образцы 3–5), кроме микробиологических и органолептических показателей, контролировали характеристики окислительной порчи.

Результаты определения кислотного числа в хранившихся в течение сроков годности образцов мясной продукции представлены на рис. 4.

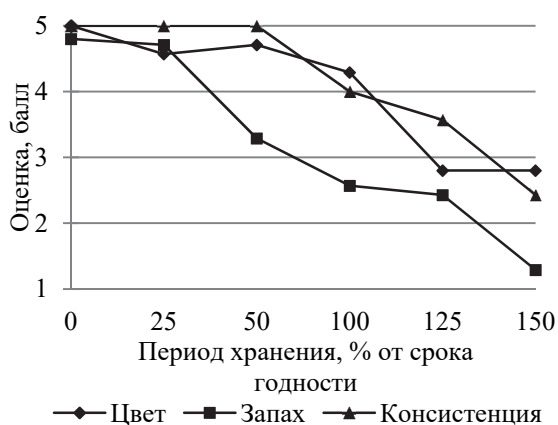


Рис. 2. Изменение органолептических показателей голени при хранении

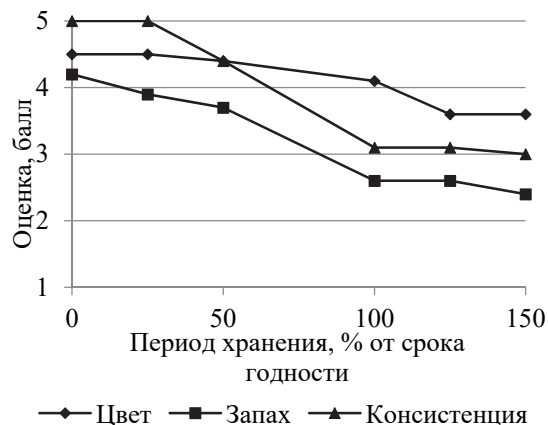


Рис. 3. Изменение органолептических показателей филе при хранении

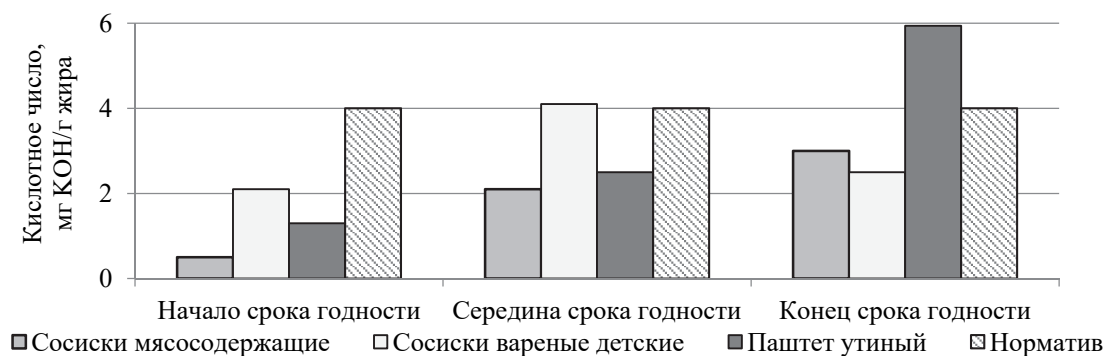


Рис. 4. Результаты определения кислотного числа в образцах мясной продукции

Как видно из представленных на рис. 4 данных, в начальный период хранения кислотное число в исследуемых образцах продукции составляло 0,5, 1,8 и 1,3 мг КОН/г жира для сосисок мясосодержащих, сосисок вареных детских и паштета утиного соответственно, что не превышало значения норматива для топленого жира [15]. Данный критерий выбран для оценки результатов эксперимента, так как исследуемые образцы продукции в процессе технологического цикла проходили термическую обработку.

К середине срока хранения исследуемых образцов рассматриваемый показатель увеличился в 4 раза для сосисок мясосодержащих и в 2 раза для двух других образцов – сосисок вареных детских и паштета утиного. Тенденция по увеличению кислотного числа сохранилась и при дальнейшем хранении сосисок мясосодержащих и паштета утиного. Кроме того, в хранившихся образцах последнего к концу срока годности значение рассматриваемого показателя окислительной порчи в 1,5 раза превысило критерий, использованный в данной работе для оценки результатов [15].

Результаты определения перекисного числа в хранившихся в течение срока годности исследуемых образцов термически обработанных продуктов представлены на рис. 5. Данные рис. 5 свидетельствуют о наличии противоположной динамики при изучении второго показателя окислительной порчи – перекисного числа в хранившихся образцах продукции.

Так, в начале срока годности во всех исследуемых образцах продукции перекисное число превышало значение 10 ммоль активного кислорода на 1 кг жира, выбранного в качестве норматива [15], а именно в 2,4, 1,7 и 1,2 раза для паштета утиного, сосисок мясосодержащих и сосисок вареных детских соответственно.

Далее при хранении образцов продукции происходит существенное снижение уровня данного показателя на 40 и 35% для сосисок мясосодержащих, на 48 и 33% для сосисок вареных детских, на 60 и 47% для паштета утиного в середине и конце срока годности соответственно.

Установленные в ходе лабораторного эксперимента высокие уровни перекисного числа для рассматриваемых образцов продукции могут указывать на наличие первичных продуктов окисления (перекисей и гидроперекисей), которые в последующий период хранения в результате окисления распадаются с образованием вторичных продуктов окисления – альдегидов, кетонов, эпоксидов, низших жирных кислот, что способствует увеличению значения кислотного числа [16].

Все вышеперечисленное свидетельствует о протекании сложных химических реакций (окисления, разложения) основных компонентов мясной продукции в период ее срока годности под воздействием рассмотренных выше физических факторов при ее транспортировании до объекта реализации. Это в свою очередь оказывает существенное влияние на интенсификацию процессов химической порчи продукции.

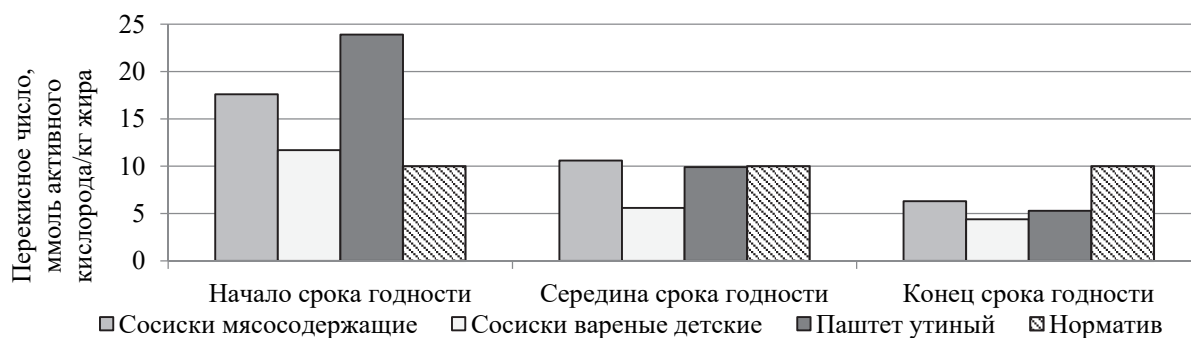


Рис. 5. Результаты определения перекисного числа в образцах мясной продукции

Заключение. Проведенные экспериментальные исследования по верификации сроков годности различных видов полуфабрикатов из мяса птицы и мясной продукции показали, что микробиота пищевых продуктов не является единственным определяющим фактором их порчи. Установлено, что при хранении охлажденных продуктов из мяса птицы и термически обработанной мясной продукции в пределах срока годности существенно ухудшаются органолептические характеристики и показатели окислительной порчи при соответствии требованиям контролируемых микробиологических характеристик.

Существенное влияние могут оказывать условия транспортирования готовой продукции до объектов реализации. К многократному (при доставке на дальние расстояния, с точками перегрузки в нескольких логистических центрах) повторению таких единичных событий, как температурные колебания, разрывы холодовой цепи, следует добавить и такие факторы, как механические воздействия на продукт (на про-

тяжении 10–20 ч), связанные с вибрацией и давлением в транспортной упаковке. Все это может привести к выделению свободной влаги, что непосредственно и увеличивает скорость химических реакций, ухудшающих качество пищевых продуктов.

Все вышесказанное подтверждает необходимость пересмотра подходов к составлению программы лабораторного эксперимента при оценке сроков годности пищевых продуктов.

Целесообразно, например, моделировать условия разрыва холодовой цепи и имеющих место при транспортировании на длительное расстояние механических воздействий (вибраций и давления) на продукт. Также важно изучать последовательность согласованных биохимических и физико-химических реакций, протекающих в любом заданном пищевом продукте, и выявлять механизмы, приводящие к порче или утрате требуемых характеристик продуктов современного ассортимента, с учетом включаемых в рецептуру пищевых добавок и факторов, влияющих на активное выделение влаги.

Список литературы

1. Стеле Р., Широкова В., Базарнова Ю. Г. Срок годности пищевых продуктов: расчет и испытание. СПб.: Профессия, 2006. 482 с.
2. Пищевая химия / А. П. Нечаев [и др.]; под ред. А. П. Нечаева. СПб.: ГИОРД, 2015. 672 с.
3. Дамодаран Ш., Паркин К. Л., Феннема О. Р. Химия пищевых продуктов. СПб.: ИД «Профессия», 2012. 1040 с.
4. Блекберн К. де В. Микробиологическая порча пищевых продуктов. СПб.: Профессия, 2008. 784 с.
5. Gupta R. K., Dudeja P., Minhas A. S. Food Safety in the 21st Century: Public Health Perspective. Academic Press, 2016. 624 p.
6. Sarkar S., Aparna K. Food Packaging and Storage Research. Trends in Home Science and Extension // AkiNik Publications. 2020. Vol. 3. P. 27–51.
7. Min B., Ahn D. U. Packaging and Storage // Handbook of fermented meat and poultry. 2007. Vol. 1. P. 289–300.
8. Min B., Ahn D. U. Sensory properties of packaged fresh and processed poultry meat // Advances in meat, poultry and seafood packaging. 2012. Vol. 1. P. 112–153.
9. Role of Packaging in Food Processing / B. Sharma [et al.] // Food Chemistry. 2021. Chapter 3. P. 73–95.
10. Состав для обработки мяса птицы: пат. RU 2504204 С1 / В. В. Евелева, Т. М. Черпалова, И. В. Шамеко. Опубл. 04.06.2012.
11. Шамеко И. В. Токсико-фармакологическая безопасность и эффективность средств для обработки мяса кур: автореф. дис. ... канд. ветеринар. наук: 06.02.03. СПб., 2015. 20 с.
12. Государственная санитарно-гигиеническая экспертиза сроков годности (хранения) и условий хранения продовольственного сырья и пищевых продуктов, отличающихся от установленных в действующих технических нормативных правовых актах в области технического нормирования и стандартизации: санитарные нормы, правила и гигиенические нормативы: утв. постановлением М-ва здравоохранения Респ. Беларусь от 01.09.2010 № 119. URL: <https://mart.gov.by/files/live/sites/mart/files/documents/НПА/Постановление%20МЗ%20от%2001.09.2010%20№%20119.pdf> (дата обращения: 10.11.2022).
13. Абдуллаева А. М., Серегин И. Г., Никитченко В. Е. Микробиологический мониторинг коммерческих полуфабрикатов из мяса птицы // Вестник РУДН. Сер. Агрономия и животноводство. 2017. Т. 12, № 4. С. 350–358.
14. Полуфабрикаты натуральные из мяса птицы. Технические условия: ТУ ВУ 100098867.277-2011. Минск: Межгос. Совет по стандартизации, метрологии и сертификации: Бел. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2011. 25 с.

15. Показатели безопасности и безвредности для человека продовольственного сырья и пищевых продуктов: гигиенический норматив: утв. постановлением М-ва здравоохранения Респ. Беларусь от 21.06.2013 № 52. URL: <https://mart.gov.by/files/live/sites/mart/files/documents/НПА/Постановление%20МЗ%20от%2021.06.2013%20№%2052.pdf> (дата обращения: 10.11.2022).

16. Колодязная В. С. Пищевая химия. СПб.: СПбГАХПТ, 1999. 140 с.

References

1. Stele R., Shirokova V., Bazarnov Yu. G. *Srok godnosti pishchevykh produktov: raschyet i ispytaniye* [Food product shelf life: calculation and testing]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2006. 482 p. (In Russian).

2. Nechaev A. P., Traubenberg S. E., Kochetkova A. A., Kolpakova D. B., Vitol I. S., Kobeleva I. B. *Pishchevaya khimiya* [Food chemistry]. St. Petersburg, GIOR, 2015. 672 p. (In Russian).

3. Damodaran Sh., Parkin K. L., Fennema O. R. *Khimiya pishchevykh produktov* [Food chemistry]. St. Petersburg, ID “Professiya” Publ., 2012. 1040 p. (In Russian).

4. Blackburn K. de V. *Mikrobiologicheskaya porcha pishchevykh produktov* [Microbiological food spoilage]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2008. 784 p. (In Russian).

5. Gupta R. K., Dudeja S., Minhas A. S. Food Safety in the 21st Century: Public Health Perspective. Academic Press, 2016. 624 p.

6. Sarkar S., Aparna K. Food Packaging and Storage Research. Trends in Home Science and Extension. *AkiNik Publications*, 2020, vol. 3, pp. 27–51.

7. Min B., Ahn D. U. Packaging and Storage. *Handbook of fermented meat and poultry*, 2007, vol. 1, pp. 289–300.

8. Min B., Ahn D. U. Sensory properties of packaged fresh and processed poultry meat. *Advances in meat, poultry and seafood packaging*, 2012, vol. 1, pp. 112–153.

9. Sharma B., Sadhu S., Chopra R., Garg M. Role of Packaging in Food Processing. *Food Chemistry*, 2021, chapter 3, pp. 73–95.

10. Eveleva V. V., Cherpalova T. M., Shameko I. V. Composition for processing poultry meat. Patent RU 2504204 C1, 2012 (In Russian).

11. Shameko I. V. *Toksiko-farmakologicheskaya bezopasnost' i effektivnost' sredstv dlya obrabotki myasa kur. Avtoreferat dissertatsii kandidata veterinarnykh nauk* [Toxico-pharmacological safety and effectiveness of means for processing chicken meat. Abstract of the thesis PhD (Veterinary)]. St. Petersburg, 2015. 20 p. (In Russian).

12. State sanitary and hygienic examination of the shelf life (storage) and storage conditions of food raw materials and food products that differ from those established in the current technical regulatory legal acts in the field of technical regulation and standardization: the Sanitary norms, rules and hygienic standards, 01.09.2010, no. 119. Available at: <https://mart.gov.by/files/live/sites/mart/files/documents/НПА/Постановление%20МЗ%20от%2001.09.2010%20№%20119.pdf> (accessed 10.11.2022) (In Russian).

13. Abdullaeva A. M., Seregin I. G., Nikitchenko V. E. Microbiological monitoring of commercial semi-finished products from poultry meat. *Vestnik RUDN* [Bulletin of RUDN], series Agronomy and animal husbandry, 2017, vol. 12, no. 4, pp. 350–358 (In Russian).

14. TU BY 100098867.277-2011. Semi-finished products natural from poultry meat. Specifications. Minsk, Mezhsosudarstvennyy Sovet po standartizatsii, metrologii i sertifikatsii, Belorusskiy gosudarstvennyy institut standartizatsii i sertifikatsii Publ., 2011. 25 p. (In Russian).

15. Indicators of safety and harmlessness for humans of food raw materials and food products: the Hygienic standard, 21.06.2013, no. 52. Available at: <https://mart.gov.by/files/live/sites/mart/files/documents/НПА/Постановление%20МЗ%20от%2021.06.2013%20№%2052.pdf> (accessed 10.11.2022) (In Russian).

16. Kolodyaznaya V. S. *Pishchevaya khimiya* [Food chemistry]. St. Petersburg, SPbGAKhPT Publ., 1999. 140 p. (In Russian).

Информация об авторах

Шачек Татьяна Михайловна – кандидат технических наук, доцент кафедры физико-химических методов и обеспечения качества. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shachek@tut.by, tatianashachek@gmail.com

Зеленкова Елена Николаевна – ассистент кафедры физико-химических методов и обеспечения качества. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: elena.taras@mail.ru, zelenkovaelenanik@gmail.com

Травкина Светлана Григорьевна – исследователь технических наук, главный технолог. ООО «Технотрейд» (214000, г. Смоленск, ул. Октябрьской Революции, 9, корп. 2, Российская Федерация). E-mail: swetik1282@mail.ru

Пенкрат Алина Сергеевна – выпускница. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: alya.penkrat@mail.ru

Мешкова Алиса Сергеевна – выпускница. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: alisa.greing@gmail.com

Information about the authors

Shachek Tat'yana Mikhaylovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Physical-Chemical Methods and Quality Assurance. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shachek@tut.by, tatianashachek@gmail.com

Zelenkova Elena Nikolaevna – assistant lecturare, the Department of Physical-Chemical Methods and Quality Assurance. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: elena.taras@mail.ru, zelenkovaelenanik@gmail.com

Travkina Svetlana Grigor'yevna – researcher of technical sciences, chief technologist. LLC “Techno-trade” (9, building 2, Oktyabr'skoy Revolyutsii str., 214000, Smolensk, Russian Federation). E-mail: swetik1282@mail.ru

Penkrat Alina Sergeevna – graduate. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alya.penkrat@mail.ru

Meshkova Alisa Sergeevna – graduate. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alisa.greing@gmail.com

Поступила 15.11.2022

УДК 004.925.84

Г. Н. Дьякова, В. Е. Смян, Е. И. Кордикова
Белорусский государственный технологический университет

3D-СКАНИРОВАНИЕ И ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ИЗГОТОВЛЕНИЕ АНАТОМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ МЕТОДАМИ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Рассматриваются вопросы применения аддитивных технологий сканирования и печати в способе изготовления копий заданного изделия. Актуальность данной работы обусловлена возможностью создания макетов, моделей или тренажеров различной сложности для учреждений профильного образования.

Исследуется технология изготовления копий изделий на примере анатомической модели черепа от стадии сканирования до этапа печати конечного изделия с применением метода стереолитографии (SLA-печать). Создание профильной модели осуществляется с использованием стационарного сканера David-SLS2 с последующей математической обработкой и «сшивкой» сканов в программном обеспечении DAVID 3D Scanner Trial v4.2.0. Выявлены проблемы 3D-сканирования объекта с наличием затемненных участков и сложных элементов поверхности, показаны пути их решения.

С учетом условий эксплуатации как наглядного пособия без приложения существенных нагрузок для печати изделия использовали стандартную фотополимерную композицию White Resin от Formlabs со стандартными, рекомендованными производителем, параметрами печати. Последующая обработка объекта позволяет получить матовую поверхность, приятную тактильно, с качественным отображением отдельных элементов.

Таким образом, показана возможность воспроизведения копий изделий сложной конфигурации с применением методов аддитивного синтеза.

Ключевые слова: сканирование структурированным светом, аддитивные технологии, 3D-печать.

Для цитирования: Дьякова Г. Н., Смян В. Е., Кордикова Е. И. 3D-сканирование и последующее изготовление анатомических моделей методами аддитивных технологий // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 1 (265). С. 15–20. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-2.

H. N. Dyakova, V. E. Smeyan, E. I. Kordikova
Belarusian State Technological University

3D SCAN AND SUBSEQUENT MANUFACTURING ANATOMICAL MODELS BY METHODS OF ADDITIVE TECHNOLOGIES

The article deals with the issues of the possibility of using additive technologies for scanning and printing in the technology of making copies of a given product. The relevance of this work is due to the fact that such studies will make it possible to create models or simulators of varying complexity for institutions of specialized education.

The paper considers the technology of manufacturing copies of products using the example of an anatomical model of the skull from the scanning stage to the stage of printing the final product using the stereolithography method (SLA-printing). The creation of a profile model is carried out using a stationary David-SLS2 scanner with subsequent mathematical processing and “stitching” of scans in the DAVID 3D Scanner Trial v4.2.0 software. The problems of 3D scanning of an object, taking into account the illumination of areas and the quality of the surface, are identified, and ways to solve them are shown.

Taking into account the operating conditions as a visual aid without applying significant loads for printing, the products used a standard White Resin photopolymer composition from Formlabs with standard, recommended by the manufacturer, printing parameters. Subsequent processing of the object allows you to get a matte surface, pleasant to the touch, with a high-quality display of individual elements.

Thus, the possibility of reproducing copies of products of a rather complex configuration using additive synthesis methods is shown.

Keywords: structured light scanning, additive technologies, 3D printing.

For citation: Dyakova H. N., Smeyan V. E., Kordikova E. I. 3D scan and subsequent manufacturing anatomical models by methods of additive technologies. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2023, no. 1 (265), pp. 15–20. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-2 (In Russian).

Введение. В настоящее время все больше инновационных методов внедряется в медицину и образовательный процесс [1–3]. Все чаще в учебном процессе для подготовки медицинских работников в университетах и учебных центрах стали использовать трехмерные детальные макеты скелета, костей и внутренних органов – анатомические модели [4, 5], которые изготавливаются из различных материалов, чтобы максимально приблизиться к реальности различными способами.

Технологии аддитивного синтеза быстро развиваются, поэтому на сегодняшний день существует большое количество анатомических моделей, напечатанных на 3D-принтере и с успехом используемых в учреждениях образования. 3D-модели практичны и просты в использовании, они выглядят натуралистично, имеют высокую точность отображения элементов, так как созданы на основе цифровых 3D-изображений, полученных в результате сканирования реальных человеческих тел, например, при помощи магнитно-резонансной томографии (МРТ).

На белорусском рынке представлены анатомические модели преимущественно зарубежного производства в единичных экземплярах. Основным недостатком таких моделей является их высокая стоимость и недостаточный объем выбора. Поэтому стоит вопрос копирования имеющихся моделей в неограниченном количестве.

Основная часть. Трехмерное сканирование дает возможность получить сложнопрофильную объемную модель исследуемого объекта. 3D-сканер оцифровывает предмет, что позволяет быстро сделать его математическую модель для последующей печати на 3D-принтере.

Процесс создания тренажера включает в себя три основных этапа: сканирование, обработку полученных сканов при помощи специализированного программного обеспечения (ПО), создание точной копии объекта с использованием 3D-печати.

Получение сканов. Создание копии черепа человека (рис. 1) осуществляли с использованием стационарного сканера David-SLS2, в основе которого лежит технология структурированного света [6, 7].

Перед началом процесса сканирования выполняли очистку изделия от различного рода загрязнений и, при необходимости, матирование деталей с прозрачными, блестящими или черными поверхностями. Сканируемый череп светлого цвета, поэтому для его подготовки использовали пудру, чтобы убрать блики. Для облегчения последующей «сшивки» полученных сканов в точках, которые не искажают сканируемую поверхность, установили метки, в данном случае на лбу и внутренней части черепа.



Рис. 1. Анатомический макет черепа человека

Череп имеет сложную геометрию, поэтому для получения качественных сканов положение объекта фиксировали в двух плоскостях: горизонтальной (рис. 2, а) и вертикальной (рис. 2, б).

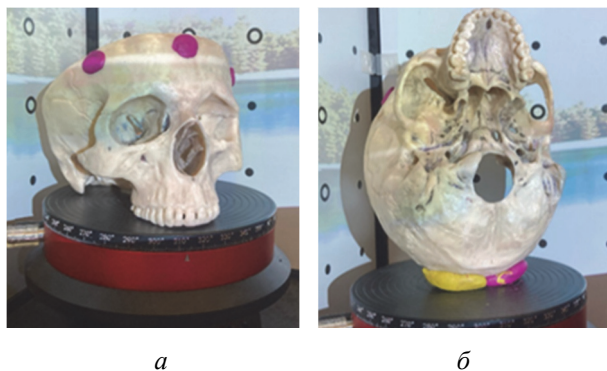


Рис. 2. Основные положения черепа при сканировании: а – горизонтальное; б – вертикальное

«Сшивку» сканов выполняли по произвольному методу, в который входят следующие функции:

- угол вращения – выбирается при сканировании с помощью поворотного стола и равен 360°/количество сканов (задается перед началом сканирования);

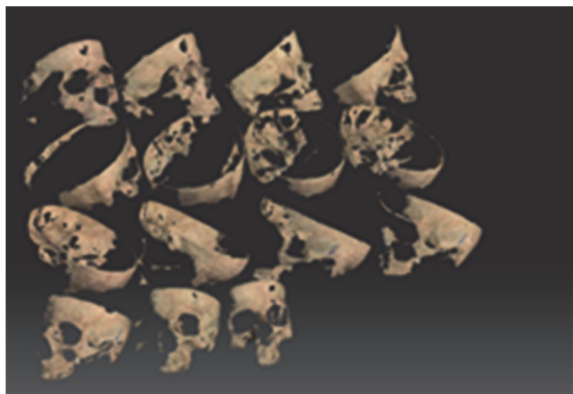
- текстура – при использовании захвата текстур во время сканирования;

- выбор парных элементов – требует наличия на сканах одинаковых элементов (обычно используют метки), по которым программа будет ориентироваться при сопоставлении.

Обработка полученных сканов. В процессе сканирования все полученные сканы размещались в порядке появления. Обработка их осуществлялась в ПО DAVID 3D Scanner Trial v4.2.0, при этом сканы, полученные за один процесс

сканирования, программа совмещала автоматически, вторая группа сканов, полученных позднее, объединялась вручную.

Попарное точное или глобальное совмещение выбирали после ручного сопоставления. Для удобства выбора парных элементов выделенные сканы можно упорядочить к 2D- (рис. 3, а) или 1D-положению (рис. 3, б).



а

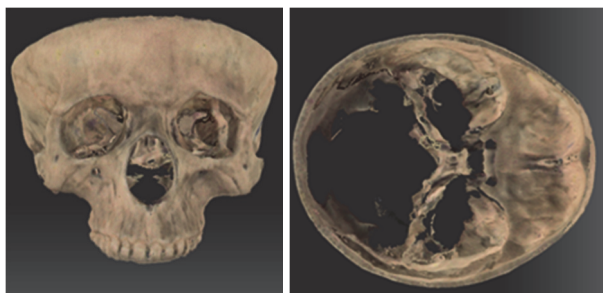


б

Рис. 3. Упорядочение сканов для «сшивки»: а – в плоскости; б – по линии

Совмещенные отдельные сканы объединяли в группы с помощью функции «слияние», чтобы при совмещении с последующими сканами программа использовала группу как один цельный скан.

На рис. 4 представлен результат слияния группы сканов, полученных только при горизонтальном расположении черепа (рис. 2, а).



а

б

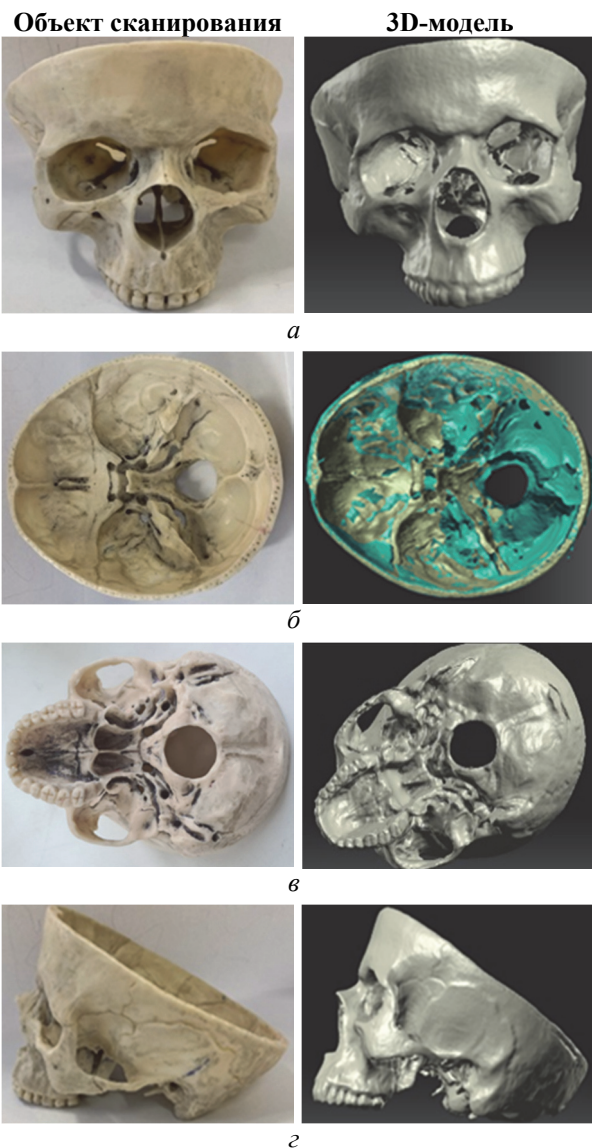
Рис. 4. Результат сканирования в горизонтальной плоскости: а – фронтальный вид; б – вид сверху

Такого сканирования недостаточно для выявления всех особенностей внутренней поверхности (затемненные области на рис. 4, б). Для повышения качества результирующего скана проводили дополнительное сканирование в вертикальной плоскости (рис. 2, б). Обработка полученных сканов выполнялась аналогично описанному выше.

По окончании обработки сканов осуществляли конечное слияние всех групп.

При сканировании возникли сложности с элементами, расположенными глубоко внутри, на которые падала тень от нависающих элементов, например перегородки носа. Для ее получения проводили сканирование вручную для подготовки отдельных приближенных сканов, которые в последующем «сшивались» с полученным ранее телом.

Окончательный результат сканирования показан на рис. 5 в сравнении с исходным объектом.



а

б

в

г

Рис. 5. Результат сканирования: а – фронтальный вид; б – вид сверху; в – вид снизу; г – вид сбоку

Модель после слияния экспортируется в формате *.stl для последующего создания g-code, содержащего настройки печати.

Процесс печати. Печать отсканированной модели производили по технологии лазерной стереолитографии (SLA) на 3D-принтере Formlabs Form 2. Данная технология подходит для изготовления высокоточных качественных объектов с тщательной детализацией.

Процесс состоит из нескольких этапов, которые проходят последовательно в короткий промежуток времени (доли секунды):

1) платформа построения опускается на заданную величину в ванночку с жидкой фотополимерной смолой;

2) лазерный луч в ультрафиолетовом диапазоне (УФ) сканирует на поверхности жидкой фотополимерной смолы текущее сечение модели (контур и внутреннее пространство);

3) в местах соприкосновения пятна УФ-лазера со смолой происходит ее мгновенное фотоотверждение;

4) платформа построения поднимается, чистящее лезвие выравнивает поверхность смолы, подготавливая ее для следующего отверждения;

5) процесс повторяется для каждого слоя наращиваемой детали, и так до тех пор, пока заданная 3D-модель не будет полностью построена.

Поскольку макет при эксплуатации не испытывает высоких внешних нагрузок, а применяется в качестве обучающего пособия, то и требования к прочностным показателям материала, из которого происходит печать объекта, снижены.

В качестве материала для изготовления применяли фотополимерную смолу White Resin (Formlabs), которая позволяет получить макет необходимого качества, при этом напечатанное изделие будет иметь матовую поверхность, что в точности передает текстуру исходного черепа.

В таблице представлены параметры печати макета черепа и основные показатели свойств используемого материала.

Настройки печати в Preform для смолы White Resin

Параметр	Значение
Толщина слоя, мм	0,1
Температура нагрева смолы, °С	32
Плотность поддержек	1,0
Размер точки касания, мм	0,5
Время печати, ч:мин	25:29
Количество слоев, шт.	1681
Объем затраченного материала, мл	500

Изделие размещали на платформе построения по затылочной части, что обусловлено малой областью построения и возможностью автоматического генерирования минимального количества поддержек (рис. 6). Для упрощения последующей

постобработки убирали или переставляли сгенерированные поддержки, находящиеся на перегибах или в труднодоступных местах.

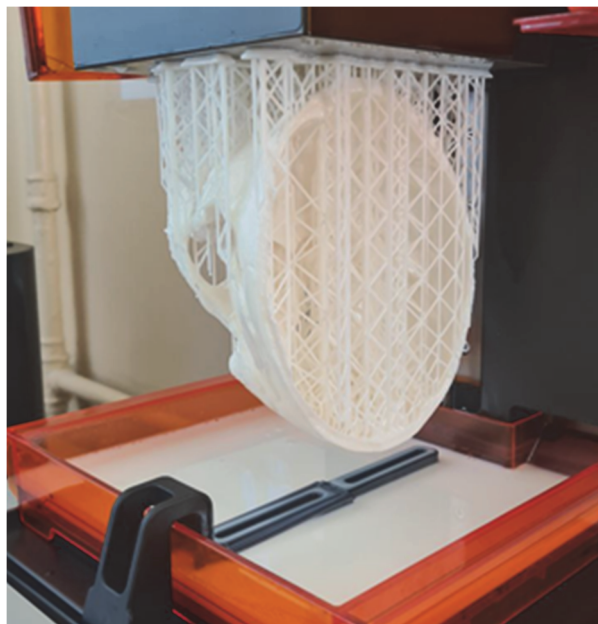


Рис. 6. Завершение печати макета черепа



a



б

Рис. 7. Напечатанная модель черепа: *a* – вид сбоку; *б* – вид сверху

По окончании процесса печати модель снимали с платформы построения и подвергали постобработке: удалению поддержек, промывке и выдержке в УФ-камере для полного отверждения. В соответствии с рекомендациями производителя напечатанная модель промывалась на протяжении 10 мин в изопропиловом спирте в ультразвуковой ванне Form Wash и доотверждалась в УФ-камере модели Form Cure при 60°C в течение 30 мин.

Удаление поддержек и доработку поверхности до заданного качества проводили ручным инструментом – шлифовальной машинкой. Готовая модель анатомического макета черепа представлена на рис. 7.

Полученное изделие идентично исходному объекту, за исключением отсутствия носовой перегородки, что связано со сложностью сканирования затемненных элементов.

Заключение. Медицинские анатомические модели являются эффективным инструментом для изучения и объяснения анатомии человека и оптимальным образовательным решением для студентов-медиков, преподавателей и медицинских работников.

Проведенная работа показала возможность использования исходной анатомической модели для получения идентичных копий методами аддитивного синтеза.

Основные затраты времени приходятся на этап печати (25 ч 29 мин). Для ускорения процесса и снижения стоимости за счет более дешевых материалов предлагается использовать технологию цифровой обработки светом (DLP – Digital Light Processing).

Работа проводилась по заказу и при поддержке УО «БГМУ».

Список литературы

1. Степанов А. Ю., Дягилев Д. В., Владимиров А. А. Разработка трехмерной анатомически точной модели человека // Наука, техника и образование. 2016. № 29. С. 28–32.
2. Зобов П. Г., Дектярев А. В., Морозов В. Н. Современные методы 3D-сканирования при размерном анализе судовых моделей с учетом их аддитивного изготовления // Известия КГТУ. 2019. № 53. С. 151–161.
3. Левый Д. В., Лакалина Н. Ю. Технология создания деталей при помощи 3D-моделирования и 3D-сканирования и разработка системы прогнозирования качества деталей, полученных 3D-печатью // Вестник Брянского государственного технического университета. 2018. № 12 (73). С. 38–43.
4. Малыхина В. В., Яковлев Г. Е. Методы изучения анатомии: со времен Пирогова до наших дней // Вестник оперативной хирургии и топографической анатомии. 2020. Т. У, № 1 (1). С. 36–41.
5. Медицинские тренажеры: применение в клинической и педагогической практике / И. Р. Швиренко [и др.] // Вестник физиотерапии и курортологии. 2018. № 3. С. 149–153.
6. Крупенников И. Метод структурированного подсвета и новые возможности сканирования небольших объектов // Аддитивные технологии. 2022. № 4. С. 29–31.
7. Прямицын И. Б., Челпанов И. Б. Лазерные сканирующие устройства. Методы и методики исследования характеристик. Области применения // Современное машиностроение. Наука и образование: материалы Междунар. науч.-практ. конф. 2012. С. 631–644.

References

1. Stepanov A. Yu., Dyagilev D. V., Vladimirov A. A. Development of a three-dimensional anatomically accurate model of a person. *Nauka, tekhnika i obrazovaniye* [Science, technology and education], 2016, no. 29, pp. 28–32 (In Russian).
2. Zobov P. G., Dektyarev A. V., Morozov V. N. Modern methods of 3D scanning in the dimensional analysis of ship models taking into account their additive manufacturing. *Izvestiya KGTU* [News of KSTU], 2019, no. 53, pp. 151–161 (In Russian).
3. Levyy D. V., Lakalina N. Yu. Technology for creating parts using 3D modeling and 3D scanning and developing a system for predicting the quality of parts obtained by 3D printing. *Vestnik Bryanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Bryansk State Technical University], 2018, no. 12 (73), pp. 38–43 (In Russian).
4. Malykhina V. V., Yakovlev G. E. Methods for studying anatomy: from the time of Pirogov to the present day. *Vestnik operativnoy khirurgii i topograficheskoy anatomii* [Bulletin of Operative Surgery and Topographic Anatomy], 2020, vol. U, no. 1 (1), pp. 36–41 (In Russian).
5. Shvirenko I. R., Zubenko I. V., Tereshchenko I. V., Povazhnaya Ye. S., Peklun I. V., Miroshnichenko N. D. Medical simulators: application in clinical and pedagogical practice. *Vestnik fizioterapii i kurortologii* [Bulletin of Physiotherapy and Balneology], 2018, no. 3, pp. 149–153 (In Russian).
6. Krupennikov I. Method of structured illumination and new possibilities of scanning small objects. *Additivnyye tekhnologii* [Additive Technologies], 2022, no. 4, pp. 29–31 (In Russian).

7. Pryamitsyn I. B., Chelpanov I. B. Laser scanning devices. Methods and techniques for researching characteristics. Applications. *Sovremennoye mashinostroyeniye. Nauka i obrazovaniye: materialy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Modern mechanical engineering. Science and education: materials of the International scientific-practical conference], 2012, pp. 631–644 (In Russian).

Информация об авторах

Дьякова Галина Николаевна – магистр технических наук, ассистент кафедры механики и конструирования. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kravchenyagn1994@gmail.com

Смеян Вероника Евгеньевна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: verunya.smeyan@mail.ru

Кордикова Елена Ивановна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры механики материалов и конструкций. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kordikova@tut.by

Information about the authors

Dyakova Halina Nikolaevna – Master of Engineering, assistant lecture, the Department of Mechanics and Design. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kravchenyagn1994@gmail.com

Smeyan Veronika Evgen'yevna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: verunya.smeyan@mail.ru

Kordikova Elena Ivanovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Mechanics and Design. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kordikova@tut.by

Поступила 17.11.2022

УДК 635.83:543.429.23:543.544.43

Е. Д. Скаковский¹, Л. Ю. Тычинская¹, Л. Н. Шаченкова¹, Д. Н. Латышевич¹,
С. Е. Богусевич², С. А. Ламоткин³

¹Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси

²Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси

³Белорусский государственный технологический университет

АНАЛИЗ СОСТАВА ЭКСТРАКТОВ БЕЛЫХ ГРИБОВ МЕТОДАМИ ЯМР И ГЖХ

Методом ¹H и ¹³C ЯМР проведен анализ водных-d₂, гексановых и хлороформных-d экстрактов плодовых тел белых грибов формы еловая (*Boletus edulis f. edulis*). Исследовались высушенные при 60°C и размолотые шляпки указанных грибов совместно с ножками. В D₂O-экстрактах обнаружены 4 углевода: трегалоза, глюкоза, фруктоза и маннит и 10 аминокислот: аланин, γ-аминомасляная кислота, аспарагин, валин, глутамин, лизин, пролин, тирозин, треонин и фенилаланин. Среди углеводов преобладали трегалоза и глюкоза, а среди аминокислот – аланин, γ-аминомасляная кислота и глутамин. ГЖХ-анализ гексановых экстрактов порошка плодовых тел белых грибов показал наличие четырех основных жирных кислот: пальмитиновой, стеариновой, линолевой и олеиновой с преобладанием последней. Исследование методом ЯМР CDCl₃-экстрактов позволило установить наличие практически только триацилглицеридов в растворе и дало хорошую корреляцию с данными ГЖХ. Изучение соотношения интегральных интенсивностей линий, принадлежащих олефиновым атомам углерода в спектрах ¹³C ЯМР, позволило определить преимущественное нахождение остатков ненасыщенных жирных кислот в молекулах триацилглицеридов. Для олеиновой и линолевой кислот – это центральное положение, а для насыщенных – боковые. Показано, что плодовые тела белых грибов являются не только ценным пищевым продуктом, но и имеют фармацевтическое значение.

Ключевые слова: белые грибы, ¹H и ¹³C ЯМР, ГЖХ, углеводы, аминокислоты, жирные кислоты.

Для цитирования: Скаковский Е. Д., Тычинская Л. Ю., Шаченкова Л. Н., Латышевич Д. Н., Богусевич С. Е., Ламоткин С. А. Анализ состава экстрактов белых грибов методами ЯМР и ГЖХ // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 1 (265). С. 21–29. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-3.

E. D. Skakovskii¹, L. Yu. Tychinskaya¹, L. N. Shachenkova¹, D. N. Latyshevich¹,
S. E. Bogushevich², S. A. Lamotkin³

¹Institute of Physical and Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus

²Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus

³Belarusian State Technological University

COMPOSITIONAL ANALYSIS OF PORCINI MUSHROOM EXTRACTS BY NMR AND GLC METHODS

The analysis of water-d₂, hexane and chloroform-d extracts of the porcini mushroom fruit bodies of the spruce form (*Boletus edulis f. edulis*) was carried out by the method of ¹H and ¹³C NMR. Caps and stipes of these mushrooms, dried at 60°C and ground together with the knives, were investigated. Four carbohydrates were found in D₂O extracts: trehalose, glucose, fructose and mannitol, and ten amino acids: alanine, γ-aminobutyric acid, asparagine, valine, glutamine, lysine, proline, tyrosine, threonine, and phenylalanine. Trehalose and glucose predominated among carbohydrates, while alanine, γ-aminobutyric acid, and glutamine dominated among amino acids. GLC analysis of porcini mushroom fruit bodies powder showed the presence of four basic fatty acids: palmitic, stearic, linoleic and oleic, with the latter prevailing. An NMR study of the CDCl₃ extracts made it possible to establish the presence of only triacylglycerides in the solution and gave a good correlation with the GLC data. The ratio study of the integral intensities of the lines belonging to the olefinic carbon atoms in the ¹³C NMR spectra gave an opportunity to determine the predominant presence of the residues of unsaturated fatty acids in the molecules of triacylglycerides. For oleic and linoleic acids, this is the central position, and for saturated ones, the side ones. It has been shown that the fruit bodies of porcini mushrooms are not only a valuable food product, but also have a pharmaceutical value.

Keywords: porcini mushrooms, ¹H and ¹³C NMR, GLC, carbohydrates, amino acids, fatty acids.

For citation: Skakovskii E. D., Tychinskaya L. Yu., Shachenkova L. N., Latyshevich D. N., Bogushevich S. E., Lamotkin S. A. Compositional analysis of porcini mushroom extracts by NMR and GLC methods. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2023, no. 1 (265), pp. 21–29. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-3 (In Russian).

Введение. Грибы – царство живой природы, объединяющее эукариотические организмы, которые сочетают в себе некоторые признаки как растений, так и животных. Особое внимание среди них заслуживают макромицеты – грибы со сложной устроенными плодовыми телами и многоклеточным мицелием. Мицелий состоит из системы тонких ветвящихся нитей – гифов (грибница). Он вырастает на много метров в длину. Накопив достаточный запас питательных веществ, грибница становится способной к размножению. У макромицетов этот процесс связан с образованием плодовых тел – той части грибного организма, которую мы обычно называем грибом. Многие виды грибов активно используются человеком в пищевых, хозяйственных и медицинских целях. В них содержатся белки, жиры, углеводы, различные минеральные соли и витамины.

В особом ряду съедобных грибов находятся белые грибы, относящиеся к грибам первой категории. Жители Германии с давних пор применяли белые грибы для лечения рака кожи; в них найдены вещества, исцеляющие различные сердечные болезни. Кроме того, в плодовых телах белых грибов обнаружен рибофлавин, отвечающий за нормальную функцию щитовидной железы, рост ногтей, волос, кожи и за здоровье организма в целом. Распут белые грибы преимущественно в еловых лесах и образуют микоризу с елью (*Boletus edulis f. edulis*).

Очевиден интерес, проявленный к изучению химического состава плодовых тел этих вкусных и питательных грибов. В монографии [1] показано, что в белых грибах содержится большое количество аморфных углеводов: гликоген, микоинулин, микодекстрин и др. В их составе есть многоатомные спирты, среди которых главное место занимает маннит (12,7–14,1%). В сухом веществе грибов находится 1–2% глюкозы и 0,27% дисахарида трегалозы.

Из сухих плодовых тел белых грибов были экстрагированы кипящей водой и затем выделены этанолом полисахариды [2]. Методом ГЖХ установлено, что в состав полисахаридов входят моносахариды: галактоза, глюкоза, ксилоза, манноза, рамноза и фукоза, главными компонентами среди них являются глюкоза и манноза. Показано, что выделенные полисахариды обладают высокой антиоксидантной активностью.

В работе [3] из плодовых тел грибов, выросших в Китае, экстракцией кипящей водой был выделен новый водорастворимый гетерополисахарид. Анализ его строения был проведен методами ВЭЖХ и ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C , а также при помощи УФ- и ИК-спектроскопии. Определение на основании стандартов декстрана показало, что выделенный полисахарид имеет молекулярный вес $1,08 \cdot 10^4$ Да. Он был идентифицирован состоящим из звеньев L-фукозы, D-маннозы,

D-глюкозы и D-галактозы в соотношении 0,21 : 0,23 : 1,17 : 1,00. Применение метилирования и 2D-ЯМР-спектроскопии позволило установить, что образовавшийся полисахарид содержит α -D(1→6)-галактопирановую основу с терминальной α -L-фукозильной единицей на 0–2, 2-D(2→6)-галактозильные единицы, β -D(1→6)-4-O-Me-глюкопирановую и β -D(1→6)-глюкопирановую основу с терминальной β -D-глюкозильной единицей, а также он содержит незначительные количества 2,6- β -D-маннопиранового остатка.

Другими важными компонентами плодовых тел белых грибов являются белки. Обилие белков в грибах объясняет их название – лесное мясо. Аминокислотный состав белков белых грибов приведен в монографии [4]. Содержание аминокислот на 100 г белка следующее (г): аланин – 7,12; аргинин – 8,70; аспарагиновая кислота – 9,81; валин – 4,82; гистидин – 8,70; γ -аминомасляная кислота – 1,08; глицин – 4,85; глутаминовая кислота – 13,34; лейцин и изолейцин – 11,97; лизин – 7,47; метионин – 4,03; орнитин – 1,20; серин – 3,80; тирозин – 3,77; треонин – 4,58; триптофан – 0,59; фенилаланин – 6,66 и цистин с цистеином – 1,34.

При помощи газовой хроматографии совместно с масс-спектрометрией (ГХ-МС) проведено сравнительное исследование содержания свободных аминокислот в водно-спиртовых экстрактах 15 видов съедобных диких грибов, принадлежащих к роду боровик (*Boletus*), собранных в районах Средиземноморья [5]. Экстракцию проводили в аппарате Сокслета в течение 2 ч при температуре 75°C. Были обнаружены: аланин, глицин, γ -аминомасляная кислота, валин, норвалин, изолейцин, пролин, метионин, серин, треонин, фенилаланин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты, аспарагин, лизин, глутамин, аргинин, гистидин, тирозин и триптофан. Основными аминокислотами в плодовых телах были аргинин (133 мкМ/г сухого веса), аланин (12,8 мкМ/г сухого веса), глутамин (7,7 мкМ/г сухого веса) и глутаминовая кислота (4,0 мкМ/г сухого веса).

В этой же работе были идентифицированы и жирные кислоты из триацилглицеридов в виде полученных метиловых эфиров из 15 образцов грибов при помощи ГХ-МС. Доля насыщенных (пальмитиновая, стеариновая) жирных кислот у исследованных видов составляла 12–23% от общего количества липидов. Главной насыщенной кислотой была пальмитиновая (16:0). Среди мононенасыщенных было обнаружено 6 кислот с преобладанием олеиновой (18:1) – 15,2–42,6%. Среди полиеновых кислот были идентифицированы гексадекадиеновая (16:2), линолевая (18:2) и α -линоленовая (18:3) кислоты. Значительно более высокое содержание линолевой кислоты наблюдалось у всех исследованных видов белых грибов с максимальным содержанием 58,3%.

Экстракция жирных кислот из белых грибов докритическим и сверхкритическим диоксидом углерода изучена авторами работы [6]. Проведено исследование влияния давления и времени на выход экстракции. Анализу подвергались грибы, собранные в Хорватии летом 2008 г. Содержание компонентов экстрактов было установлено при помощи ГХ-МС после переэтерификации триацилглицеридов в метиловые эфиры жирных кислот. Основными жирными кислотами являлись: пальмитиновая, олеиновая и линолевая. При экстракции докритическим диоксидом углерода их содержание было 10,0, 40,2 и 41,4% соответственно, а сверхкритическим диоксидом углерода – 11,3, 34,3 и 44,6% соответственно. Помимо насыщенной пальмитиновой кислоты была обнаружена насыщенная стеариновая кислота (18:0), содержание которой варьировалось от 2,5 до 3,1%. Другие насыщенные жирные кислоты, такие как пентадекановая (15:0), маргариновая (17:0), арахидоновая (20:0), бегеновая (22:0) и лигноцериновая (24:0), присутствовали в количествах менее 0,5%. В исследованных экстрактах содержание ненасыщенной пальмитолеиновой кислоты (16:1, цис-9) составляло 0,6–0,8%. Содержание γ -линоленовой (18:3, цис-6, цис-9, цис-12) и гадолеиновой (20:1, цис-11) кислот было менее 0,5%.

При помощи ГХ проведено исследование содержания жира и жирных кислот в дикорастущих белых грибах из четырех районов Польши [7]. Идентифицировано 17 жирных кислот, главными из которых являлись пальмитиновая (19,8%), олеиновая (30,1%) и линолевая (41,0%). Установлено, что содержание жирных кислот заметно отличается в различных районах, а также в шляпках и ножках. Показано, что шляпки из-за большого содержания ненасыщенных жирных кислот являются более ценным сырьем, а сами грибы рекомендованы в качестве диеты для людей с повышенным уровнем холестерина в крови.

Таким образом, в экстрактах белых грибов проанализированы различные компоненты: углеводы, аминокислоты и жирные кислоты триацилглицеридов. Однако отсутствуют работы, в которых был бы проведен сравнительный анализ этих соединений в одних и тех же плодовых телах белых грибов.

Цель настоящей работы – ^1H и ^{13}C ЯМР-анализ различных экстрактов плодовых тел белых грибов для количественного определения содержания углеводов, аминокислот, ацилглицеридов и особенностей их строения.

Основная часть. Белые грибы формы еловая (*Boletus edulis f. edulis*) были собраны в окрестностях деревни Юратишки Ивьевского района Гродненской области. Три плодовых тела средних размеров были очищены от мусора, промыты водой, разрезаны на части и вы-

сушены в сушильном шкафу при температуре 60°C. Сухие грибы измельчали до порошкообразного состояния. Экстракцию осуществляли гексаном, CDCl_3 и D_2O при комнатной температуре в течение 24 ч, полученные растворы фильтровали. D_2O - и CDCl_3 -экстракты были непосредственно использованы для анализа методом ЯМР. Гексановый раствор подвергался ГЖХ-анализу. Для записи ЯМР-спектров этого экстракта растворитель удаляли, остаток растворяли в CDCl_3 . Количество веществ, перешедших в растворы при экстракции, составляло в D_2O 16,2%, в CDCl_3 и гексане – примерно 1%.

Поскольку в гексановом растворе находились преимущественно ацилглицериды, то для исследований методом ГЖХ их переводили в метиловые эфиры жирных кислот в соответствии с ГОСТ 31665–2012. Анализ осуществляли на хроматографе Кристалл 5000.1 при следующих условиях: кварцевая капиллярная колонка (длиной 100 м, диаметром 0,25 мм, нанесенная фаза – цианопропил-фенилполисилоксан); ПИД-детектор, газ-носитель – азот, объем вводимой пробы – 1 мкл. Начальная температура термостата колонок – 140°C в течение 4 мин, затем программированный подъем температуры со скоростью 3°C/мин до 180°C, изотермический режим в течение 40 мин. Далее программированный подъем температуры со скоростью 3°C/мин до 240°C и изотермический режим 25 мин.

Идентификацию отдельных компонентов проводили с использованием этанольных смесей жирных кислот Restek 35077 и Restek 35079 по индексам удерживания, согласно методике ГОСТ 30418–96.

Спектры ЯМР записаны на спектрометре AVANCE-500 (Bruker) с рабочими частотами 500 и 125 МГц для ядер ^1H и ^{13}C соответственно при температуре 20°C. Протонные спектры регистрировали в «количественном» режиме с использованием 30° импульса, а углеродные – 60°. Релаксационная задержка между импульсами составляла 5 с в обоих случаях. Для ^1H -спектров было сделано 256 накоплений, а для ^{13}C – 15 000. При накоплении спектров использовалась память 64 К, при обработке – 128 К. Постоянная времени при обработке ^1H -спектров составляла 0 Гц, ^{13}C – 1 Гц, использовали лоренцевскую форму линий. Перед интегрированием производилась ручная корректировка фазы и базовой линии. Количественное определение содержания компонентов экстрактов выполнялось по интегральным интенсивностям групп линий в протонных спектрах. Спектры на ядрах ^{13}C были необходимы для более полной идентификации компонентов экстрактов, их регистрацию осуществляли с подавлением протонного взаимодействия.

В качестве внутреннего стандарта для D₂O-растворов и для последующих количественных расчетов использовали добавленный в определенную концентрации трет-бутиловый спирт. Химические сдвиги сигналов стандарта в ¹H-спектре: δ CH₃ = 1,24 м. д., в ¹³C-спектре: δ CH₃ = 30,29 м. д. Внутренним стандартом в CDCl₃-растворах для протонных спектров служил сигнал CHCl₃, присутствующий в виде примеси в растворителе (δ = 7,27 м. д.), а для ¹³C – сигнал самого растворителя (δ = 77,7 м. д.). Все экспериментальные данные получены и обработаны с помощью пакета программ XWIN-NMR 3.5. Для идентификации соединений в аналогичных условиях предварительно записаны ¹H и ¹³C ЯМР-спектры ряда углеводов, аминокислот и жирных кислот в виде триацилглицеридов. Отнесение химических сдвигов этих соединений дано в работах [8–10]. На рис. 1 представлены спектры ЯМР D₂O-экстракта сухого порошка белых грибов. Римскими цифрами обозначены сигналы идентифицированных соединений соответственно их номерам в таблице. Из рис. 1 видно, что в экстракте присутствует достаточно много водорастворимых компонентов. Среди них преобладает дисахарид – трегалоза (на рис. 1 – IV), который образован двумя молекулами α-глюкозы, связанными α-1,1-гликозидной связью. Структурная формула и нумерация углеродных атомов представлены на рис. 2, а. Химические сдвиги (δ, м. д.) этого дисахарида в протонном спектре следующие: 1 – 5,19; 2 – 3,65; 3 – 3,85; 4 – 3,46; 5 – 3,84; 6 – 3,76 и 3,86; в ¹³C-спектре: 1 – 93,89; 2 – 71,71; 3 – 73,19; 4 – 70,36; 5 – 72,81 и 6 – 61,19. Наши результаты хорошо коррелируют с результатами работы [11], где подробно исследованы ¹H и ¹³C ЯМР-спектры трегалозы. Отнесение химических сдвигов проведено с применением корреляционной спектроскопии.

Кроме трегалозы в водном экстракте были обнаружены еще три углевода – глюкоза (I), фруктоза (III) и маннит (II). Известно, что в водных растворах глюкоза присутствует главным образом в виде двух аномеров: α-D- и β-D-глюкопиранозы. Содержание β- и α-глюкопираноз составляет соответственно около 64 и 36%, других таутомеров – менее 1%. Фруктоза представлена более разнообразно: β-D-фруктопираноза – 68,2%, β-D-фруктофураноза – 22,4%, α-D-фруктофураноза – 6,2%, α-D-фруктопираноза – 2,7% и кето-D-фруктоза – 0,5%. Подробное отнесение химических сдвигов указанных таутомеров рассмотрено ранее [12]. В данной работе мы приводим суммарное содержание таутомеров.

Структурная формула и нумерация углеродных атомов маннита представлены на рис. 2, б. Химические сдвиги протонов, связанных с атомами углерода, соответственно равны (δ, м. д.):

1,6 – 3,68; 3,86; 2,5 – 3,75; 3,4 – 3,79. Гидроксильные атомы водорода из-за быстрого обмена с протонами воды проявляются одним сигналом – 4,81 м. д. ¹³C-спектр содержит три линии (δ, м. д.): 1,6 – 64,00; 2,5 – 71,60 и 3,4 – 70,02.

Кроме четырех углеводов в спектрах ЯМР были обнаружены сигналы десяти аминокислот: аланина (V), γ-аминомасляной кислоты (VI), аспарагина (VII), валина (VIII), глутамина (IX), лизина (X), пролина (XI), тирозина (XII), треонина (XIII) и фенилаланина (XIV). Отнесение линий в спектрах ¹H и ¹³C этих аминокислот приведено в [8, 9]. Содержание углеводов и аминокислот в водном-d₂ экстракте белых грибов представлено в таблице.

Содержание углеводов и аминокислот в D₂O-экстракте белых грибов

№ п/п	Соединение (обозначение на рис. 1)	Количество, мол. %
1	Глюкоза (I)	7,4
2	Маннит (II)	2,2
3	Фруктоза (III)	2,9
4	Трегалоза (IV)	44,6
5	Аланин (V)	9,3
6	γ-Аминомасляная кислота (VI)	7,1
7	Аспарагин (VII)	1,1
8	Валин (VIII)	1,5
9	Глутамин (IX)	7,1
10	Лизин (X)	3,1
11	Пролин (XI)	1,8
12	Тирозин (XII)	0,9
13	Треонин (XIII)	3,6
14	Фенилаланин (XIV)	1,3

Таким образом, в результате исследований установлено, что главными углеводами водных экстрактов белых грибов являются трегалоза (44,6%) и глюкоза (7,4%), что противоречит данным работы [1]. Среди аминокислот нами обнаружены аспарагин и глутамин вместо приведенных в [4] аспарагиновой и глутаминовой кислот. Наибольшим содержанием в экстракте отличаются аланин (9,3%), γ-аминомасляная кислота (7,1%) и глутамин (7,1%).

Поскольку аланин обладает антиоксидантными и антивозрастными свойствами, γ-аминомасляная кислота находит применение в лечении больных пожилого возраста, а глутамин необходим для нормализации работы иммунной системы и кишечника, становится ясным, что белые грибы дополнительно к пищевому имеют и фармацевтическое значение.

ГЖХ-анализ гексанового экстракта белых грибов показал наличие четырех главных жирных кислот: пальмитиновой (9,4%), стеариновой (2,0%), олеиновой (51,5%) и линолевой (27,8%). Кроме того, в незначительных количествах присутствовали и другие неидентифицированные жирные кислоты.

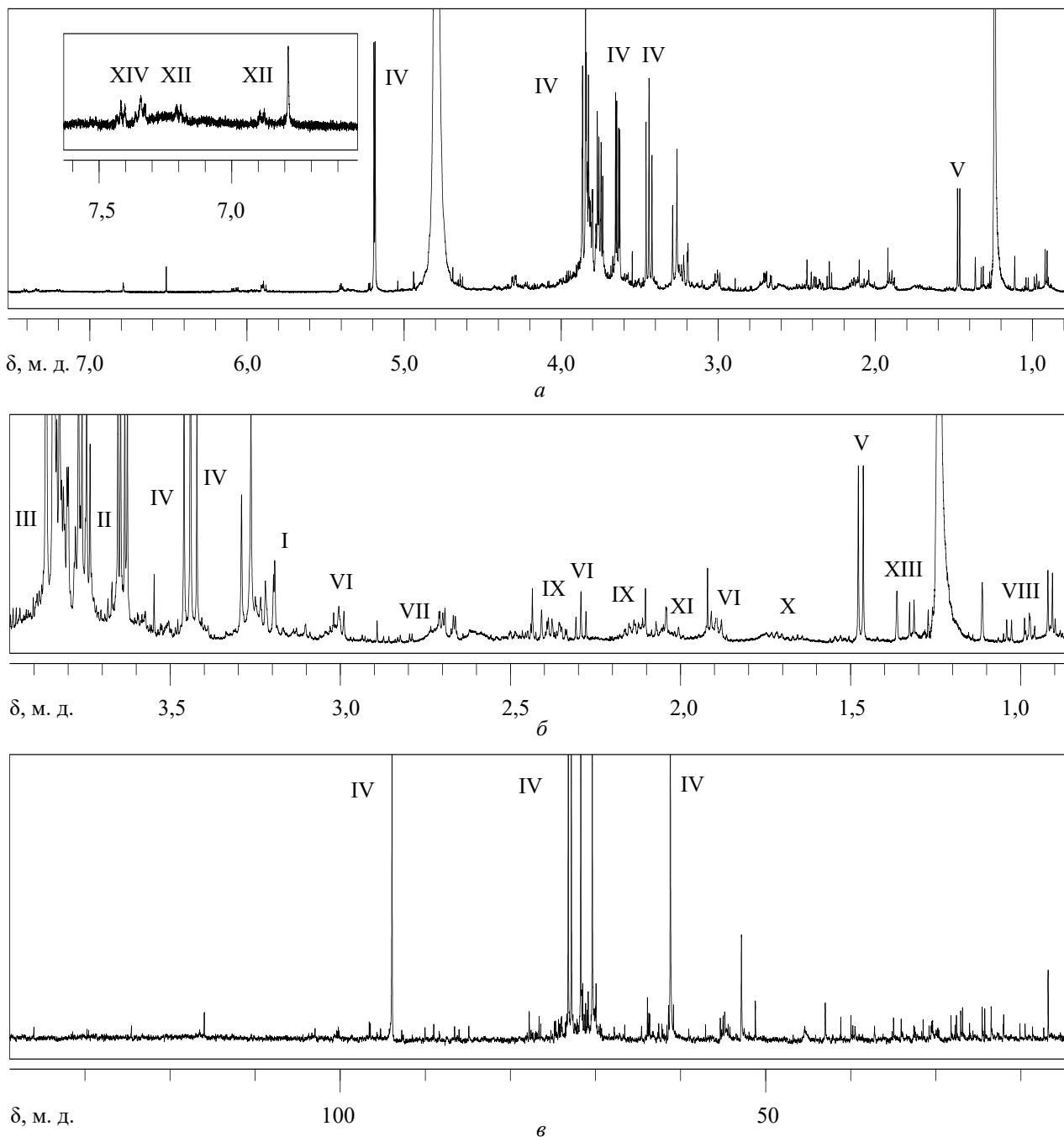


Рис. 1. Спектры ЯМР D₂O-экстракта сухих белых грибов:
 а – ¹H; б – фрагмент спектра ¹H; в – ¹³C

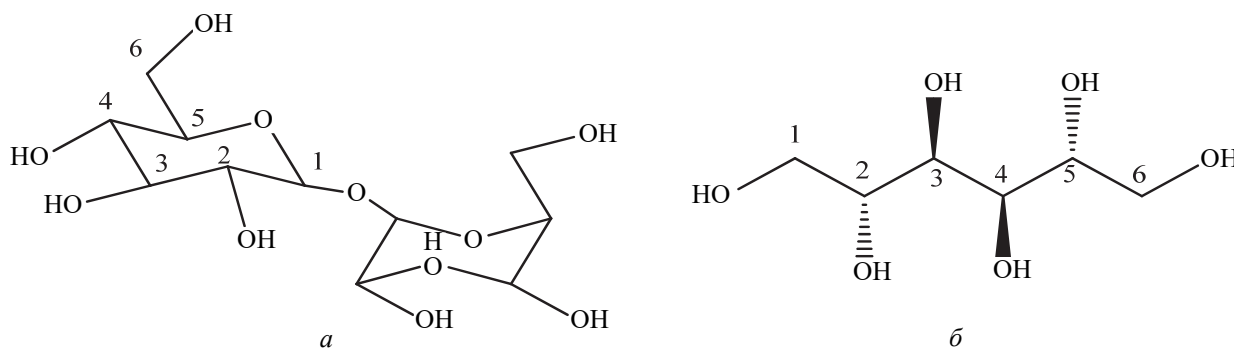


Рис. 2. Структурные формулы трегалозы (а) и маннита (б) с нумерацией углеродных атомов

Главными компонентами ЯМР-спектров CDCl_3 -раствора гексанового экстракта являются триацилглицериды. Однако наличие в спектрах множества других сигналов сделало невозможным осуществить в данном случае корректный анализ жирнокислотного состава экстрактов.

На рис. 3 приведены спектры ЯМР прямого CDCl_3 -экстракта белых грибов. Отнесение химических сдвигов дано в работе [10]. Спектры демонстрируют, что экстракт практически полностью состоит из триацилглицеридов жирных кислот.

Оценка интегральных интенсивностей групп линий, принадлежащих соответствующим кислотам, показала, что в растворе присутствуют эфиры глицерина линолевой (28,5%), олеиновой (51,6%) и насыщенных жирных кислот (10,9%), что хорошо согласуется с данными ГЖХ.

Таким образом, в белых грибах, собранных в Беларуси, в триацилглицеридах преобладала олеиновая кислота, а в образцах из Хорватии [6] и Польши [7] – линолевая, хотя в районе, близком к Республике Беларусь, также главной была олеиновая кислота.

В отличие от ГЖХ метод ЯМР позволяет оценить преимущественное расположение ненасыщенных жирных кислот в структуре молекул

триацилглицеридов, обусловленное различием химических сдвигов олефиновых атомов углерода в зависимости от расположения кислотного остатка в молекуле: при концевых (CH_2 -) группах глицерина или по центру (CH -). При статистическом распределении кислот отношение интегральных интенсивностей С-сигналов олефиновой связи должно быть 2 : 1.

На рис. 4 показан фрагмент ^{13}C ЯМР-спектра CDCl_3 -экстракта в области двойных связей. К олеиновой кислоте относятся сигналы с химическими сдвигами (δ , м. д.): 130,370; 130,397; 130,702 и 130,715, а к линолевой – восемь сигналов: 128,571; 128,582; 128,752; 128,768; 130,672; 130,702; 130,915 и 130,920. Отношение интенсивностей для линий, принадлежащих одному из олефиновых атомов углерода, соответственно равно: для олеиновой кислоты – 1,8 : 1; линолевой – 1,5 : 1. Следовательно, для олеиновой кислоты наблюдается практически стехиометрическое распределение в молекуле триацилглицерида с небольшим преобладанием в центре. Линолевая кислота преимущественно присоединяется к кислороду метиновой группы глицерина. Из этого следует, что насыщенные кислоты предпочитают концевые группы глицерина.

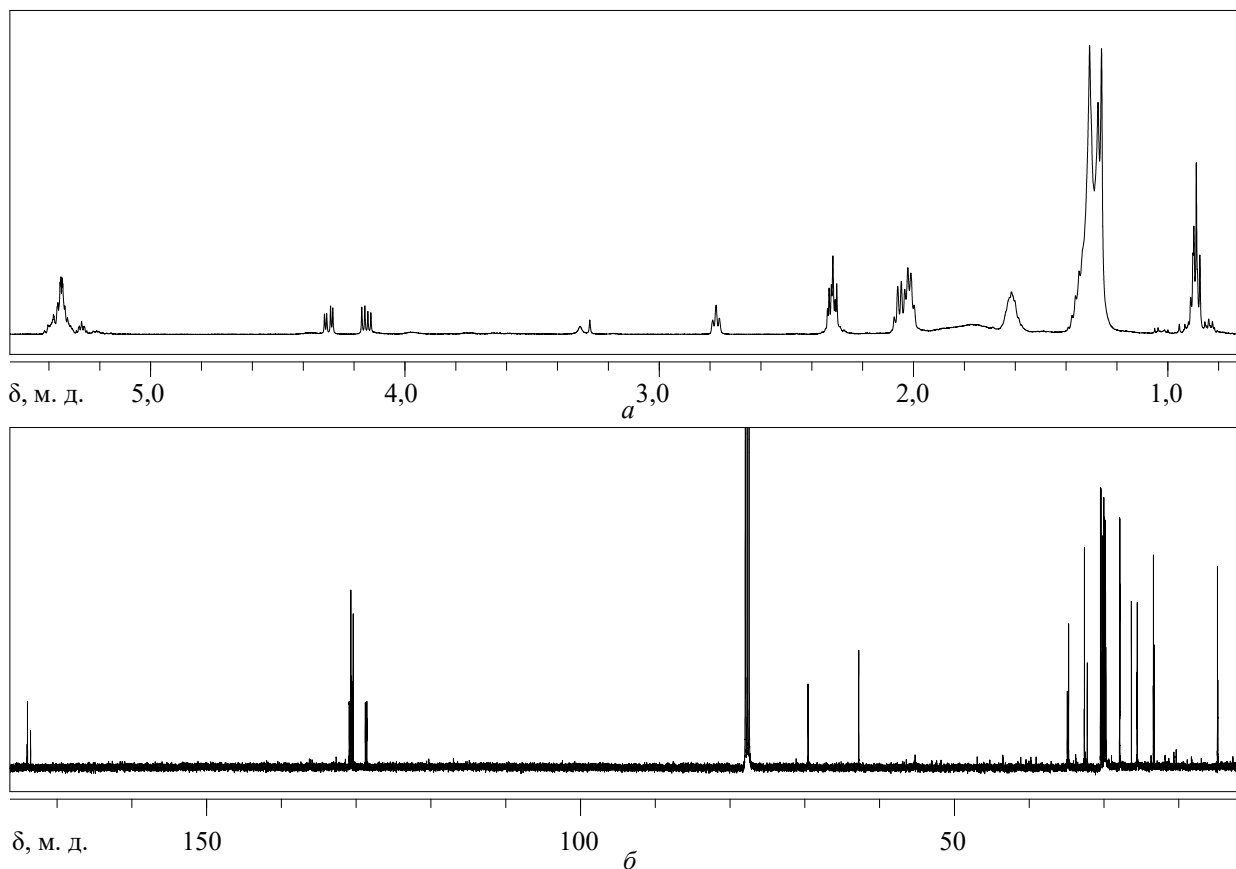


Рис. 3. Спектры ЯМР CDCl_3 -экстракта сухих белых грибов:
 a – ^1H ; b – ^{13}C

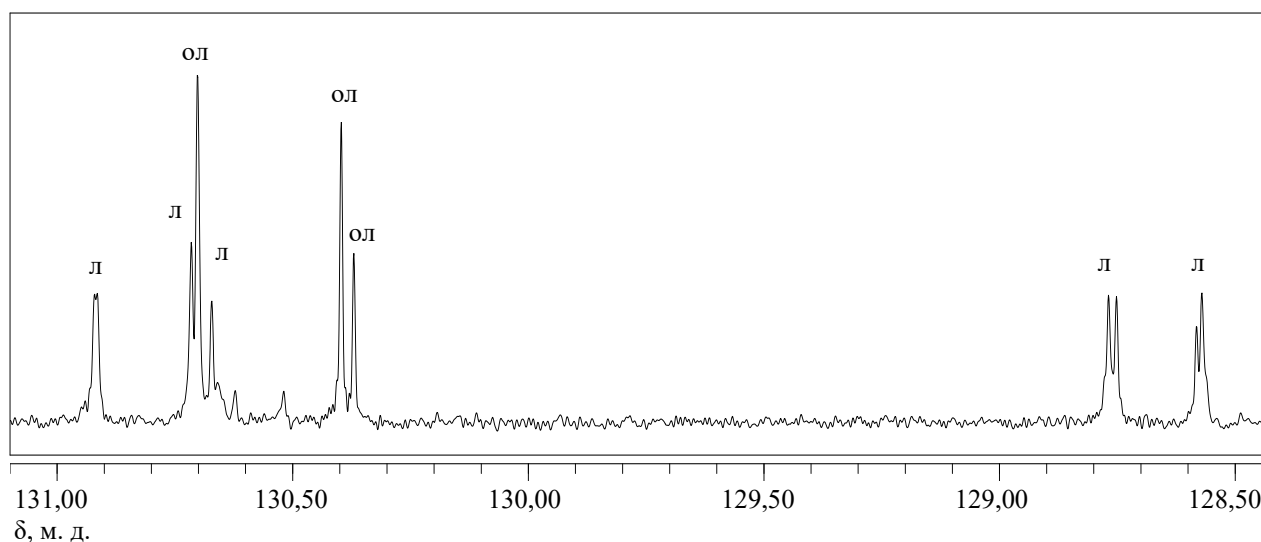


Рис. 4. ¹³C ЯМР-спектр CDCl₃-экстракта сухих белых грибов в области двойных связей (ол – олеиновая кислота, л – линолевая кислота)

Заключение. Из проведенных исследований можно сделать вывод, что главными компонентами водных-d₂ экстрактов плодовых тел белых грибов являются 4 углевода с преимущественным содержанием трегалозы и глюкозы и 10 аминокислот. Среди аминокислот преобладают аланин, γ-аминомасляная кислота и глутамин. ЯМР-анализ хлороформных-d экстрактов показал наличие в растворе практически только триацилглицеридов с основными

жирными кислотами в составе: пальмитиновой, стеариновой, олеиновой и линолевой. Результаты ГЖХ- и ЯМР-исследований хорошо коррелировали между собой. Установлено, что олеиновая и линолевая кислоты предпочитают центральное положение в молекуле глицерина, а насыщенные – боковые. Показано, что плодовые тела белых грибов обладают не только пищевой ценностью, но и полезны с фармацевтической точки зрения.

Список литературы

1. Васильков Б. П. Белый гриб. Опыт монографии одного вида. М.; Л.: Наука, 1966. 132 с.
2. Chemical analysis and antioxidant activity in vitro of polysaccharides extracted from *Boletus edulis* / A. Zhang [et al.] // *Int. J. Biol. Macromol.* 2011. Vol. 49. P. 1092–1095.
3. Structural investigation of a novel heteropolysaccharide from the fruiting bodies of *Boletus edulis* / A. Zhang [et al.] // *Food Chemistry.* 2014. No. 146. P. 334–338.
4. Жук Ю. Т. Консервирование и хранение грибов (биологические основы). М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1982. 144 с.
5. Debitsky V. M., Terent'ev A. O., Levitsky D. O. Amino and Fatty Acids of Wild Edible Mushrooms of the Genus *Boletus* // *Rec. Nat. Prod.* 2010. Vol. 4, no. 4. P. 218–223.
6. Extraction of Fatty Acids from *Boletus edulis* by Subcritical and Supercritical Carbon Dioxide / S. Vidovic [et al.] // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2011. Vol. 88. P. 1189–1196.
7. Pietrzak-Fiecko R., Galgowska M., Bakua S. Fatty acid composition in wild *Boletus edulis* from Poland // *Ital. J. Food Sci.* 2016. Vol. 28, no. 3. P. 402–411.
8. ЯМР-спектроскопия в исследовании водных экстрактов травы пажитника греческого (*Trigonella foenum graecum* L.) / Е. Д. Скаковский [и др.] // *Журнал прикладной спектроскопии.* 2014. Т. 81, № 4. С. 542–546.
9. Анализ экстрактов лимона методом ЯМР / Е. Д. Скаковский [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология.* 2018. № 1. С. 17–25.
10. Исследование методом ЯМР распределения жирных кислот в глицеридах растительных масел / О. А. Гайдукевич [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология органических веществ и биотехнология.* 2009. Вып. XVII. С. 188–191.
11. Complete ¹H and ¹³C NMR chemical shift assignments of mono- to tetrasaccharides as basis for NMR chemical shift predictions of oligosaccharides using the computer program CASPER / J. Rönnols [et al.] // *Carbohydrate Research.* 2013. Vol. 380. P. 156–166.
12. Предварительная оценка состава сока яблок с использованием метода ядерного магнитного резонанса / Е. Д. Скаковский [и др.] // *Плодоводство.* 2013. Т. 25. С. 469–480.

References

1. Vasilkov B. P. *Belyy grib. Opyt monografii odnogo vida* [White mushroom. Experience of one kind of monograph]. Moscow; Leningrad, Nauka Publ., 1966. 132 p. (In Russian).
2. Zhang A., Xiao N., He P., Sim P. Chemical analysis and antioxidant activity in vitro of polysaccharides extracted from *Boletus edulis*. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2011, vol. 49, pp. 1092–1095.
3. Zhang A., Liu Ye., Xiao N., Zhang Ya., Sun P. Structural investigation of a novel heteropolysaccharide from the fruiting bodies of *Boletus edulis*. *Food Chemistry*, 2014, no. 146, pp. 334–338.
4. Zhuk Yu. T. *Konservirovaniye i khraneniye gribov (biologicheskoye osnovy)* [Mushroom preservation and storage (biological basis)]. Moscow, Legkaya i pishchevaya promyshlennost' Publ., 1982. 144 p. (In Russian).
5. Debitsky V. M., Terent'ev A. O., Levitsky D. O. Amino and Fatty Acids of Wild Edible Mushrooms of the Genus *Boletus*. *Rec. Nat. Prod.*, 2010, vol. 4, no. 4, pp. 218–223.
6. Vidovic S., Mujic I., Zekovic Z., Lepojevic Z., Milosevic S., Jokic S. Extraction of Fatty Acids from *Boletus edulis* by Subcritical and Supercritical Carbon Dioxide. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2011, vol. 88, pp. 1189–1196.
7. Pietrzak-Fiecko R., Galgowska M., Bakua S. Fatty acid composition in wild *Boletus edulis* from Poland. *Ital. J. Food Sci.*, 2016, vol. 28, no. 3, pp. 402–411.
8. Skakovskii E. D., Tychinskaya L. Yu., Matveichuk S. V., Karankevich E. G., Agabalaeva E. D., Reshetnikov V. N. NMR spectroscopy in the study of aqueous extracts of the herb fenugreek (*Trigonella foenum graecum* L.). *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* [Journal of Applied Spectroscopy], 2014, vol. 81, no. 4, pp. 542–546 (In Russian).
9. Skakovskii E. D., Latyshevich D. N., Tychinskaya L. Yu., Lamotkin S. A. Analysis of lemon extracts by NMR. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geocology, 2018, no. 1, pp. 17–25 (In Russian).
10. Gaidukevich O. A., Skakovskii E. D., Tychinskaya L. Yu., Lamotkin S. A. NMR study of the distribution of fatty acids in glycerides of vegetable oils. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series IV, Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, 2009, issue XVII, pp. 188–191 (In Russian).
11. Rönnols J., Pendrill R., Fontana C., Hamark Ch., Angles d'Ortoli Th., Engström O., Ståhle J., Zaccheus M. V., Säwén E., Hahn L. E., Iqbal Sh., Widmalm G. Complete ^1H and ^{13}C NMR chemical shift assignments of mono- to tetrasaccharides as basis for NMR chemical shift predictions of oligosaccharides using the computer program CASPER. *Carbohydrate Research*, 2013, vol. 380, pp. 156–166.
12. Skakovskii E. D., Tychinskaya L. Yu., Molchanova O. A., Kolechkina A. I., Kucharchik N. V., Kapichnikova N. G. Preliminary assessment of the composition of apple juice using the nuclear magnetic resonance method. *Plodovodstvo* [Fruit-growing], 2013, vol. 25, pp. 469–480 (In Russian).

Информация об авторах

Скаковский Евгений Доминикович – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Тычинская Людмила Юльевна – кандидат химических наук, заведующий лабораторией физико-химических методов исследования. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Шаченкова Лариса Николаевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории ионного обмена и сорбции. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: sln13102005@mail.ru

Латышев Дарья Николаевна – младший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: dashalatyshovich@yandex.ru

Богушевич Светлана Евгеньевна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования. Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси (220141, г. Минск, ул. Академика Купровича, 5, корп. 2, Республика Беларусь). E-mail: bse@iboch.by

Ламоткин Сергей Александрович – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой физико-химических методов и обеспечения качества. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: jossby@rambler.ru

Information about the authors

Skakovskii Evgeniy Dominikovich – PhD (Chemistry), Leading Researcher, the Laboratory of Physical-Chemical Methods of Research. Institute of Physical and Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Tychinskaya Lyudmila Yul'yevna – PhD (Chemistry), Head of the Laboratory of Physical-Chemical Methods of Research. Institute of Physical and Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Shachenkova Larisa Nikolaevna – PhD (Chemistry), Senior Researcher, the Laboratory of Ion Exchange and Sorption. Institute of Physical and Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sln13102005@mail.ru

Latyshevich Dar'ya Nikolaevna – Junior Researcher, the Laboratory of Physical-Chemical Methods of Research. Institute of Physical and Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dashalatyshevich@yandex.ru

Bogushevich Svetlana Evgen'yevna – PhD (Chemistry), Leading Researcher, the Laboratory of Physical-Chemical Methods of Research. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5, building 2, Akademika Kuprevicha str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bse@iboch.by

Lamotkin Sergey Aleksandrovich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Head of the Department of Physical-Chemical Methods and Quality Assurance. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: jossby@rambler.ru

Поступила 27.10.2022

УДК 543.422.3:613.6:661.12

К. С. Лебединская¹, Т. П. Крымская¹, С. А. Ламоткин²¹Государственное предприятие «НПЦГ»²Белорусский государственный технологический университет**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ СУБСТАНЦИИ
АМБРОКСОЛА ГИДРОХЛОРИДА В ВОЗДУХЕ**

Разработана спектрофотометрическая методика определения массовой концентрации амброксола гидрохлорида в воздухе фармацевтических предприятий, основанная на концентрировании амброксола гидрохлорида из воздуха на бумажные фильтры АФА-ВП, извлечении его из фильтров метанолом под действием ультразвука, концентрировании экстракта путем полного удаления метанола, растворении сухого остатка в дистиллированной воде, проведении реакций дериватизации с 3-метил-2-бензотиазолинона гидразона гидрохлоридом в присутствии аммония церия (IV) сульфата и последующем определении окрашенного в малиновый цвет продукта реакции спектрофотометрическим методом при длине волны 570 нм с длиной поглощающего слоя 1 см. Количественное определение выполняется методом абсолютной калибровки. Диапазон измеряемых концентраций амброксола гидрохлорида в воздухе рабочей зоны составляет от 2 до 50 мг/м³ при отборе объема воздуха, зависящего от предполагаемой концентрации амброксола гидрохлорида в воздухе рабочей зоны. Установлены следующие метрологические характеристики методики определения амброксола гидрохлорида в воздухе рабочей зоны: предел повторяемости $r = 11\%$, предел промежуточной прецизионности $R_{(TO)} = 29\%$, расширенная неопределенность $U = 23\%$ при доверительной вероятности $P = 0,95$ и коэффициенте охвата $k = 2$.

Ключевые слова: амброксола гидрохлорид, муколитическое средство, воздух рабочей зоны, методика определения, спектрофотометрический метод.

Для цитирования: Лебединская К. С., Крымская Т. П., Ламоткин С. А. Спектрофотометрический метод определения фармацевтической субстанции амброксола гидрохлорида в воздухе // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 1 (265). С. 30–35. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-4.

K. S. Lebedinskaya¹, T. P. Krymskaya¹, S. A. Lamotkin²¹State enterprise “SPCH”²Belarusian State Technological University**SPECTROPHOTOMETRIC METHOD FOR THE DETERMINATION
OF THE PHARMACEUTICAL SUBSTANCE
AMBROXOL HYDROCHLORIDE IN AIR**

A spectrophotometric technique has been developed for the determination of the mass concentration of ambroxol hydrochloride in the air of pharmaceutical plants and in atmospheric air. This technique is based on the concentration of ambroxol hydrochloride from the air on paper filters AFA-VP followed by its extraction from the filters with methanol under the action of ultrasound, concentration of the extract by complete removal of methanol, dissolution of the dry residue in distilled water, then a derivatisation reaction with 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone hydrochloride in the presence of cerium (IV) sulphate followed by determination of the crimson coloured reaction product by spectrophotometric method at 570 nm with an absorbing layer length of 1 cm. The following metrological characteristics of the technique for determination of ambroxol hydrochloride in working air were established: repeatability limit $r = 11\%$, intermediate precision limit $R_{(TO)} = 29\%$, expanded uncertainty $U = 23\%$ at confidence probability $P = 0.95$ and coverage coefficient $k = 2$.

Keywords: ambroxol hydrochloride, mucolytic agent, working air, method of determination, spectrophotometric method.

For citation: Lebedinskaya K. S., Krymskaya T. P., Lamotkin S. A. Spectrophotometric method for the determination of the pharmaceutical substance ambroxol hydrochloride in air. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2023, no. 1 (265), pp. 30–35. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-4 (In Russian).

Введение. Амброксола гидрохлорид представляет собой производное бензиламинов: транс-4-[(2-амино-3,5-дибромфенил)метиламино]-цикло-

гексан-1-ол (в виде гидрохлорида). Лекарственное средство, которое относится к группе муколитиков, являясь метаболитом бромгексина [1].

В настоящее время, согласно международным рекомендациям, амброксола гидрохлорид показан для секретолитической терапии при бронхолегочных заболеваниях с нарушением транспорта слизи [2]. Увеличивает секрецию в дыхательных путях, снижает вязкость мокроты, усиливает продукцию легочного сурфактанта и стимулирует двигательную активность ресничек мерцательного эпителия. Эти эффекты позволяют легче очистить слизь и облегчить дыхание пациента [3].

Лекарственный препарат доступен на рынке с 1973 г. Зарегистрированные побочные реакции включают кожную сыпь, тошноту, рвоту, боль в животе и диспепсию. Самые распространенные побочные эффекты амброксола наблюдались со стороны желудочно-кишечного тракта и тяжелых кожных реакций. Анафилактические и аллергические реакции встречаются редко [4].

Амброксола гидрохлорид классифицирован как вещество, вызывающее раздражение кожных покровов, глаз, слизистой оболочки дыхательных путей. В фармацевтической отрасли промышленности при производстве готовых лекарственных форм данное соединение может поступать в воздух рабочей зоны в виде мелкодисперсного аэрозоля (пыли) и оказывать неблагоприятное воздействие на здоровье персонала [5–7]. Вследствие этого необходим контроль состояния воздушной среды при производстве данного лекарственного средства.

Для осуществления контроля за содержанием амброксола гидрохлорида в воздухе рабочей зоны требуется аттестованная, чувствительная и селективная методика определения микроколичеств вещества.

Фармацевтическая субстанция амброксола гидрохлорида по степени воздействия на организм относится к III классу опасности (вещество умеренно опасное). Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны составляет 0,4 мг/м³ [8].

Основная часть. Анализ литературных источников показал, что в настоящее время для определения амброксола гидрохлорида в дозированных фармацевтических формах и лекарственных препаратах существуют газохроматографические и спектрофотометрические методы анализа. Однако метрологически аттестованной методики определения амброксола гидрохлорида в воздухе рабочей зоны не было найдено.

Цель работы – разработать метрологически аттестованную методику определения концентраций амброксола гидрохлорида в воздухе рабочей зоны с использованием спектрофотометрического метода.

Материалы и методы исследования. Принцип разработанной методики основан на концентрировании амброксола гидрохлорида из

воздуха рабочей зоны на аналитические аэрозольные фильтры АФА-ВП-20-1, экстракции его с фильтров метанолом (HPLC grade, Fisher Chemicals) под действием ультразвука в течение 15 мин, концентрировании экстракта путем полного удаления метанола, растворении сухого остатка в дистиллированной воде, проведении реакций с 3-метил-2-бензотиазолинона гидразона гидрохлоридом (98%, Acros Organics) в присутствии аммония церия (IV) сульфата (99%, Acros Organics) и последующем определении оптической плотности окрашенного в малиновый цвет продукта реакции спектрофотометрическим методом при длине волны 570 нм с длиной поглощающего слоя 1 см.

Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре «Cary 60» (Agilent Technologies, США).

В качестве аналитического стандарта использовали амброксола гидрохлорид с содержанием основного вещества не менее 99%. Для определения линейного диапазона детектирования амброксола гидрохлорида, а также построения градуировочного графика были приготовлены его следующие стандартные растворы: основной раствор в дистиллированной воде в концентрации 1000 мкг/см³, градуировочные растворы в дистиллированной воде в концентрациях 100, 200, 300, 400 и 500 мкг/см³. Параметры градуировочной характеристики рассчитывали методом наименьших квадратов.

При метрологической аттестации методики устанавливали показатели прецизионности и правильности. Показатели прецизионности (повторяемости и промежуточной прецизионности с двумя изменяющимися факторами «время + оператор») определяли в соответствии с СТБ ИСО 5725 [9, 10]. В связи с технической невозможностью провести эксперимент для адекватной оценки показателей прецизионности непосредственно в пробах воздуха статистические данные получены по результатам анализа эксперимента с использованием фильтров с нанесенным раствором амброксола гидрохлорида. Получено три уровня концентраций ($j = 3$), характеризующих нижнюю границу, середину и верхнюю границу диапазона измерений. Для каждого уровня j в условиях промежуточной прецизионности с двумя изменяющимися факторами «время + оператор» проведено по 15 определений ($p = 15$). Каждое определение включало два единичных результата испытаний ($n = 2$), полученных в условиях повторяемости. Степень извлечения амброксола гидрохлорида по разработанной методике изучали в процессе внутрилабораторных исследований в условиях повторяемости путем анализа проб с известной добавкой амброксола гидрохлорида. Было проведено 15 определений, выполненных в условиях повторяемости.

Значение степени извлечения R , %, в воздухе рассчитывали по следующей формуле:

$$R = \frac{\text{найденно аналита}}{\text{введено аналита}} \cdot 100\%,$$

где «найденно аналита» – концентрация амброксола гидрохлорида, экстрагируемая из фильтра и обнаруженная с помощью разработанной методики, мг/м³; «введено аналита» – концентрация амброксола гидрохлорида, внесенная на фильтр, мг/м³.

Используя разработанную методику, с вероятностью 95% гарантировано достижение открываемости амброксола гидрохлорида в воздухе рабочей зоны в среднем на уровне 87,3%.

Массовую концентрацию амброксола гидрохлорида в воздухе рабочей зоны X , мг/м³, определяли по формуле

$$X = \frac{C \cdot V_b}{V} \cdot K_{Rec},$$

где C – массовая концентрация амброксола гидрохлорида в пробе, найденная по градуировочному графику, мкг/см³; V_b – объем раствора пробы, дм³; V – объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, дм³; K_{Rec} – коэффициент извлечения, который учитывает потери при пробоподготовке, отн. ед.

За результат анализа принимали среднее арифметическое значение концентрации, найденное по результатам двух параллельных измерений.

Нижний предел количественного обнаружения действующего вещества исследуемого лекарственного препарата в воздухе составляет 2 мг/м³.

Результаты и выводы. Определяя длину волны детектирования амброксола гидрохлорида, учитывали все особенности физико-химических и оптических свойств. Амброксола гидрохлорид – твердый, кристаллический порошок желтоватого цвета. Максимумы спектра поглощения растворов амброксола гидрохлорида составляли 309 нм в дистиллированной воде, 316 нм в этиловом спирте, 315 нм в метаноле, 308 нм в 0,1 н. растворе соляной кислоты. Таким образом, выбор растворителя зависел от условий пробоподготовки. На рис. 1 представлены спектры поглощения раствора амброксола гидрохлорида в диапазоне длин волн 190–1100 нм.

Для повышения специфичности методики были проанализированы способы определения амброксола гидрохлорида, в основе которых лежат качественные реакции взаимодействия искомого вещества с ионами тяжелых металлов и комплексообразователями с формированием окрашенных продуктов реакции [11–14].

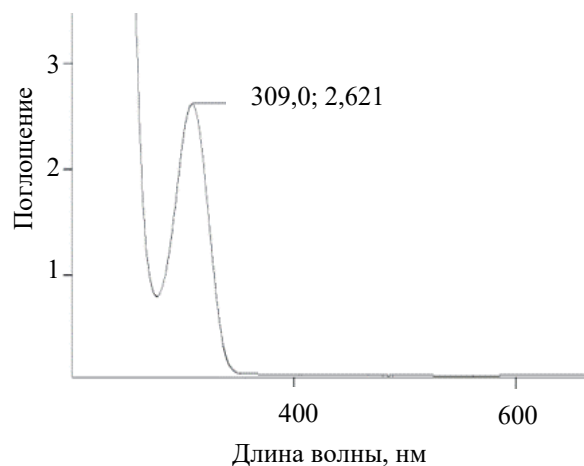


Рис. 1. Спектр поглощения амброксола гидрохлорида в воде

За основу методики определения амброксола гидрохлорида в воздухе рабочей зоны выбран метод определения с 0,2%-ным раствором 3-метил-2-бензотиазолинона гидрохлорида (МВТН) в присутствии 0,1%-ного раствора аммония церия (IV) сульфата с определением оптической плотности окрашенного продукта реакции при длине волны 570 нм [12]. Метод позволял с достаточной чувствительностью определять амброксола гидрохлорид в воздухе.

Специальные фильтры, в том числе и аналитические аэрозольные фильтры АФА-ВП, АФА-ХП, бумажные фильтры типа «синяя лента» в качестве сорбентов для действующих веществ лекарственных препаратов широко используются при отборе воздуха рабочей зоны. Нами также был выбран данный способ отбора проб воздуха рабочей зоны, так как по сравнению с другими он прост, эффективен и доступен.

Степень извлечения амброксола гидрохлорида с фильтров исследовалась с помощью метода добавок.

На фильтры наносили раствор амброксола гидрохлорида в концентрации 300 мкг/см³. Фильтры сушили на воздухе при комнатной температуре. Далее проводили экстракцию с фильтров дистиллированной водой и метанолом.

Эксперимент показал, что наилучшая смысваемость (более 80%) действующего вещества была с фильтра АФА-ВП с использованием в качестве растворителя метанола.

Использование двукратной экстракции, ультразвуковой ванны и концентрирования на роторном испарителе позволило увеличить степень извлечения до 87%.

Таким образом, подготовка пробы осуществляется следующим образом. Фильтр с отобранной пробой помещают в стеклянный бокс, следя за тем, чтобы сторона фильтра с отобранной пробой была обращена вверх. Обработка

контрольной пробы происходит при тех же условиях, что и испытываемых образцов. В бюкс с фильтром добавляют 5 см³ метанола и помещают в ультразвуковую ванну на 15 мин. Полученный экстракт переносят в грушевидную или круглодонную колбу вместимостью 50 см³.

Экстракцию повторяют еще раз и переносят в ту же колбу. Бюкс с фильтром промывают 5 см³ метанола. Далее экстракты объединяют и упаривают на ротационном испарителе или водяной бане при температуре водяной бани не выше 45°C досуха. К сухому остатку в колбе приливают 1 см³ дистиллированной воды и переносят в пробирку. Далее к 1 см³ исследуемого раствора добавляют 1 см³ 0,2%-ного раствора МВТН, перемешивают, затем вводят 1 см³ 1%-ного раствора аммония церия (IV) сульфата в растворе 0,72 М серной кислоты, перемешивают и выдерживают в течение 1 ч. Затем измеряют оптическую плотность раствора в кюветах толщиной 1 см при длине волны 570 нм по отношению к раствору сравнения.

Линейность методики при разработанных условиях оценивали на пяти уровнях концентраций амброксола гидрохлорида в воде (100, 200, 300, 400 и 500 мкг/см³) в пяти сериях. На рис. 2 представлена зависимость оптической плотности (y) от концентрации амброксола гидрохлорида (x) при $\lambda = 570$ нм, соответствующая уравнению $y = 0,0027 \cdot x - 0,0279$. Коэффициент корреляции составил более 0,99, что свидетельствует о линейности методики в выбранном диапазоне концентраций.

Расчет градуировочного графика проводят методом наименьших квадратов согласно [15].

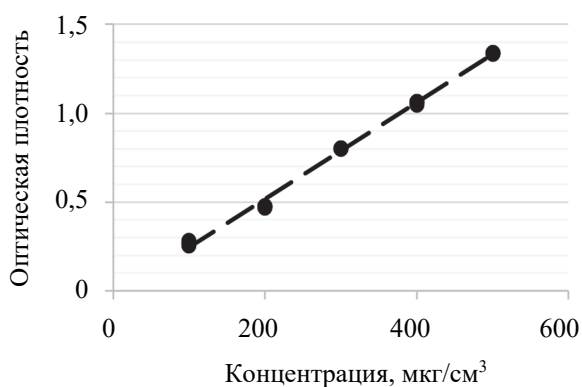


Рис. 2. Калибровочная прямая, отражающая зависимость оптической плотности от массовой концентрации амброксола гидрохлорида в растворе в диапазоне от 100 до 500 мкг/см³

С учетом проведенных исследований для достижения необходимой чувствительности методики определения амброксола гидрохлорида в воздухе рабочей зоны необходимо отобрать 50 дм³ воздуха. В одной точке должно быть отобрано не менее двух проб. Одновременно в качестве контрольной пробы используют чистый фильтр.

В ходе исследований установлены оптимальные условия детектирования, разработаны условия отбора проб воздуха, проведены экспериментальные исследования по набору статистических данных для установления метрологических характеристик методики измерения фармацевтической субстанции амброксола гидрохлорида в воздухе.

Диапазон измеряемых концентраций амброксола гидрохлорида в воздухе рабочей зоны составляет от 2 до 50 мг/м³ при отборе объема воздуха, зависящего от предполагаемой концентрации амброксола гидрохлорида в воздухе.

Нижний предел количественного обнаружения действующего вещества исследуемого лекарственного препарата в воздухе рабочей зоны составляет 2 мг/м³.

В соответствии с СТБ ИСО 5725 [9, 10] были установлены предел повторяемости и предел промежуточной прецизионности разработанной методики: предел повторяемости $r = 11\%$, предел промежуточной прецизионности $R_{(70)} = 29\%$, расширенная неопределенность $U = 23\%$.

Заключение. Разработана метрологически аттестованная методика определения массовой концентрации лекарственного средства амброксола гидрохлорида в воздухе рабочей зоны спектрофотометрическим методом.

Принцип данной методики основан на концентрировании амброксола гидрохлорида из воздуха на фильтры АФА-ВП, экстракции его с фильтров метанолом под действием ультразвука, концентрировании экстракта путем полного удаления метанола, растворении сухого остатка в дистиллированной воде, проведении реакций с 3-метил-2-бензотиазолинона гидразона гидрохлоридом в присутствии аммония церия (IV) сульфата и измерении оптической плотности окрашенного продукта реакции при длине волны 570 нм с длиной поглощающего слоя 1 см.

Исследования выполнены в рамках подпрограммы 2 «Нормативно-правовая база» ГНТП «Разработка фармацевтических субстанций, лекарственных средств и нормативно-правового обеспечения фармацевтической отрасли».

Список литературы

1. Бабак С. Л., Горбунова М. В., Малявин А. Г. Безопасность амброксола в терапии респираторных заболеваний взрослых // Практическая пульмонология. 2019. № 1. С. 84–90.
2. Sunnetci E., Solmaz O., Erbas V. Beneficial effects of ambroxol hydrochloride on pentylenetetrazol-induced convulsion model in rats // International Medical Journal. 2020. Vol. 9, no. 4. P. 978–981.

3. Косарев В. В., Бабанов С. А. Отхаркивающие препараты // Медицинская сестра. 2011. № 5. С. 88–91.
4. Gupta P. Ambroxol hydrochloride in the management of idiopathic pulmonary fibrosis: Clinical trials are the need of the hour // *Lung India*. 2014. Vol. 31, issue 1. P. 43–46.
5. Василькевич В. М., Колеснева Е. В. Изучение кумулятивной активности фармацевтической субстанции амброксола гидрохлорида в субхроническом эксперименте // Здоровье и окружающая среда: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 30 сент. – 1 окт. 2021 г. / Белорус. гос. ун-т. Минск, 2021. С. 93–95.
6. Василькевич В. М., Богданов Р. В., Дроздова Е. В. Актуальные вопросы гигиенического регламентирования и создания безопасных условий труда на предприятиях по производству фармацевтических препаратов // Медицина труда и промышленная экология. 2020. Т. 60, № 10. С. 640–644. DOI: 10.31089/1026-9428-2020-60-10-640-644.
7. ECHA. Notified classification and labelling according to CLP criteria. URL: <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/24094> (date of access: 16.09.2022).
8. Показатели безопасности и безвредности микроорганизмов-продуцентов, микробных препаратов и их компонентов, вредных веществ в воздухе рабочей зоны и на кожных покровах работающих: гигиенический норматив: утв. постановлением Совета Министров Респ. Беларусь от 25.01.2021 № 37. URL: <https://pravo.by/document/?guid=12551&p0=C22100037&p1=1&p5=0> (дата обращения: 16.09.2022).
9. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 2: Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений: СТБ ИСО 5725-2-2002. Минск: БелГИСС, 2003. 56 с.
10. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 4: Основные методы определения правильности стандартного метода определений: СТБ ИСО 5725-4-2002. Минск: БелГИСС, 2003. 32 с.
11. Siddappa K., Prashant C. Spectrophotometric quantitative determination of ambroxol hydrochloride in bulk and pharmaceutical dosage forms using PDAB reagent // *International Journal of Pharma Sciences and Research (IJPSR)*. 2014. Vol. 5, no. 10. P. 4188–4194.
12. Narayana Reddy M., Kanna Rao K., Swapna M. Two simple and sensitive spectrophotometric methods developed for determination of ambroxol using the reagents 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazine (MBTH) and ferric chloride (FeCl₃) and potassium ferricyanide [K₃Fe(CN)₆] for bulk samples and pharmaceutical preparations // *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*. 1998. Vol. 60, issue 4. P. 249–251.
13. Spectrophotometric method development and validation for simultaneous estimation of salbutamol sulphate and Ambroxol Hydrochloride in combined dosage Forms / S. Deepak [et al.] // *International Journal of Pharma Sciences and Research (IJPSR)*. 2003. Vol. 5, issue 4. P. 124–132.
14. Simultaneous Estimation of Ambroxol Hydrochloride and Cetirizine Hydrochloride in Pharmaceutical Tablet Dosage Form by Simultaneous Equation Spectrophotometric Method: A Quality Control Tool for Dissolution Studies / S. Deepak [et al.] // *ISRN Analytical Chemistry*. 2014. Vol. 2014, article ID 236570. P. 1–6.
15. Физико-химические методы анализа: практ. руководство / под ред. В. А. Алесковского. Л.: Химия, 1988. 373 с.

References

1. Babak S. L., Gorbunova M. V., Malyavin A. G. Safety of ambroxol in the therapy of respiratory diseases of adults. *Prakticheskaya pul'monologiya* [Practical Pulmonology], 2019, no. 1, pp. 84–90 (In Russian).
2. Sunnetci E., Solmaz V., Erbas O. Beneficial effects of ambroxol hydrochloride on pentylenetetrazol-induced convulsion model in rats. *International Medical Journal*, 2020, vol. 9, no. 4, pp. 978–981.
3. Kosarev V. V., Babanov S. A. Expectorants. *Meditinskaya sestra* [Medical Nurse], 2011, no. 5, pp. 88–91 (In Russian).
4. Gupta P. Ambroxol hydrochloride in the management of idiopathic pulmonary fibrosis: Clinical trials are the need of the hour. *Lung India*, 2014, vol. 31, issue 1, pp. 43–46.
5. Vasilkevich V. M., Kolesneva E. V. Study of cumulative activity of pharmaceutical substance ambroxol hydrochloride in subchronic experiment. *Zdorov'ye i okruzhayushchaya sreda: materialy Mezhduнародной nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Health and the environment: materials of the international scientific and practical conference]. Minsk, 2021, pp. 93–95 (In Russian).
6. Vasilkevich V. M., Bogdanov R. V., Drozdova E. V. Actual questions of hygienic regulation and creation of safe working conditions at the enterprises producing pharmaceuticals. *Meditina truda i promyshlennaya ekologiya* [Occupational Medicine and Industrial Ecology], 2020, vol. 60, no. 10, pp. 640–644. DOI: 10.31089/1026-9428-2020-60-10-640-644 (In Russian).
7. ECHA. Notified classification and labelling according to CLP criteria. Available at: <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/24094> (accessed 16.09.2022).

8. Safety and harmless indicators for microorganisms-producers, microbial preparations and their components, harmful substances in the air of the working area and on the skin of workers: Hygienic regulations, 25.01.2021, no. 37. Available at: <https://pravo.by/document/?guid=12551&p0=C22100037&p1=1&p5=0> (accessed 16.09.2022) (In Russian).

9. STB ISO 5725-2-2002. Accuracy (correctness and precision) of methods and results of measurements. Part 2: Basic method for determining the repeatability and reproducibility of a standard method of measurement. Minsk, BelGISS Publ., 2003. 56 p. (In Russian).

10. STB ISO 5725-4-2002. Accuracy (correctness and precision) of methods and results of measurements. Part 4: Basic methods for determining the correctness of a standard method of determination. Minsk, BelGISS Publ., 2003. 32 p. (In Russian).

11. Siddappa K., Prashant C. Spectrophotometric quantitative determination of ambroxol hydrochloride in bulk and pharmaceutical dosage forms using PDAB reagent. *International Journal of Pharma Sciences and Research (IJPSR)*, 2014, vol. 5, no. 10, pp. 4188–4194.

12. Narayana Reddy M., Kanna Rao K., Swapna M. Two simple and sensitive spectrophotometric methods developed for determination of ambroxol using the reagents 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazine (MBTH) and ferric chloride (FeCl₃) and potassium ferricyanide [K₃Fe(CN)₆] for bulk samples and pharmaceutical preparations. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1998, vol. 60, issue 4, pp. 249–251.

13. Deepak S., Dinesh K., Mankaran S., Gurmeet S. Spectrophotometric method development and validation for simultaneous estimation of salbutamol sulphate and Ambroxol Hydrochloride in combined dosage Forms. *International Journal of Pharma Sciences and Research (IJPSR)*, 2003, vol. 5, issue 4, pp. 124–132.

14. Deepak S., Mankaran S., Dinesh K., Gurmeet S. Simultaneous Estimation of Ambroxol Hydrochloride and Cetirizine Hydrochloride in Pharmaceutical Tablet Dosage Form by Simultaneous Equation Spectrophotometric Method: A Quality Control Tool for Dissolution Studies. *ISRN Analytical Chemistry*, 2014, vol. 2014, article ID 236570, pp. 1–6.

15. Aleskovskiy V. A. *Fiziko-khimicheskiye metody analiza* [Physico-chemical methods of analysis]. Leningrad, Khimiya Publ., 1988. 373 p. (In Russian).

Информация об авторах

Лебединская Кристина Сергеевна – ведущий лаборант лаборатории хроматографических исследований. Государственное предприятие «НПЦГ» (220012, г. Минск, ул. Академическая, 8, Республика Беларусь). E-mail: chromatographic@rspch.by

Крымская Татьяна Петровна – заведующий лабораторией хроматографических исследований. Государственное предприятие «НПЦГ» (220012, г. Минск, ул. Академическая, 8, Республика Беларусь). E-mail: chromatographic@rspch.by

Ламоткин Сергей Александрович – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой физико-химических методов и обеспечения качества. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: jossby@rambler.ru

Information about the authors

Lebedinskaya Kristina Sergeevna – leading laboratory assistant, the Chromatographic Research Laboratory. State enterprise “SPCH” (8, Akademicheskaya str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chromatographic@rspch.by

Krymskaya Tatiana Petrovna – Head of the Chromatographic Research Laboratory. State enterprise “SPCH” (8, Akademicheskaya str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chromatographic@rspch.by

Lamotkin Sergey Aleksandrovich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Head of the Department of Physical-Chemical Methods and Quality Assurance. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: jossby@rambler.ru

Поступила 25.11.2022

УДК 676.064.2

Н. В. Черная, Ж. С. Шашок, Е. П. Усс, С. А. Дашкевич, О. А. Мисюров
Белорусский государственный технологический университет

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОКЛЕЙКИ
ВОЛОКНИСТЫХ СУСПЕНЗИЙ В НЕЙТРАЛЬНОЙ
И СЛАБОЩЕЛОЧНОЙ СРЕДАХ (ОБЗОР)**

Проведен сравнительный анализ имеющихся публикаций по теории и технологии использования синтетических эмульсий АКД, препарата ASA и канифольных дисперсий Ультрасайз КА и ТМВС-2Н для проклейки целлюлозных и макулатурных суспензий в нейтральной и слабощелочной средах. Показано, что эффективность применения эмульсий АКД и препарата ASA повышается при замене макулатурных суспензий на целлюлозные, поскольку возрастает равномерность «точечного» распределения на волокнах гидрофобных эфиров, образующихся в результате химического взаимодействия их гидроксильных групп с частицами этих эмульсий. Установлено, что синтетические эмульсии в макулатурных суспензиях целесообразно использовать совместно со стирол-акриловой дисперсией Acronal 290 D или с разработанным нами новым соединением, представляющим продукт поликонденсации адипиновой кислоты с диэтиленetriамином, модифицированный смоляными кислотами канифоли. На примере высокосмоляной дисперсии ТМВС-2Н доказано, что эффективность процесса проклейки повышается за счет смещения его из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц. Протекающие коллоидно-химические взаимодействия отрицательно заряженных частиц дисперсной фазы ТМВС-2Н с гидроксосоединениями алюминия, введенными в дисперсную систему с раствором электролита, способствуют образованию проклеивающих комплексов в виде коагулятов; дальнейшее добавление электролита приводит к пептизации коагулятов с образованием мелкодисперсных положительно заряженных пептизированных частиц, прочно фиксирующихся на волокнах. Последующее их спекание и плавление формирует тонкую гидрофобную пленку на поверхности волокон. Установлено, что повышению эффективности процесса канифольной проклейки способствуют увеличение электрокинетического потенциала проклеивающих комплексов и уменьшение их размеров.

Ключевые слова: механизм проклейки, волокнистая суспензия, целлюлоза, макулатура, бумага, картон.

Для цитирования: Черная Н. В., Шашок Ж. С., Усс Е. П., Дашкевич С. А., Мисюров О. А. Повышение эффективности проклейки волокнистых суспензий в нейтральной и слабощелочной средах (обзор) // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 1 (265). С. 36–54. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-5.

N. V. Chernaya, Zh. S. Shashok, E. P. Uss, S. A. Dashkevich, O. A. Misyurov
Belarusian State Technological University

**IMPROVING THE EFFICIENCY OF SIZING OF FIBER SUSPENSIONS
IN NEUTRAL AND WEAK ALKALINE MEDIA (REVIEW)**

A comparative analysis of the available publications on the theory and technology of using synthetic emulsions AKD, ASA preparation and rosin dispersions Ultrasize KA and TMVS-2H for sizing cellulose and waste paper suspensions in neutral and weak alkaline media. It was shown that the efficiency of using of AKD emulsions and ASA preparation increases when replacing waste paper suspensions with cellulose ones, since the uniformity of the “point” distribution on the fibers of hydrophobic esters, which are formed as a result of the chemical interaction of their hydroxyl groups with particles of these emulsions, increases. It has been established that it is advisable to use synthetic emulsions in waste paper suspensions together with the styrene-acrylate dispersion of Acronal 290 D or a new compound developed by us, which is a product of the polycondensation of adipic acid with diethylenetriamine, modified with resin acids of rosin. Using the example of high-resin dispersion TMVS-2H, it was proved that the efficiency of the sizing process is increased by shifting it from the traditional mode of homocoagulation to a more efficient mode of heteroagulation of peptized particles. The ongoing colloidal-chemical interactions of negatively charged particles of the dispersed phase TMVS-2H with aluminum hydroxide compounds introduced into the dispersed system with an electrolyte solution contribute to the formation of sizing complexes in the form of coagulates; further addition of the electrolyte leads to the peptization of coagulates with the formation of finely dispersed positively charged peptized particles that are firmly

fixed on the fibers. Their subsequent sintering and melting forms a thin hydrophobic film on the surface of the fibers. It has been established that an increase in the electrokinetic potential of the sizing complexes and a decrease in their size contribute to an increase in the efficiency of the rosin sizing process.

Keywords: sizing mechanism, fibrous suspension, pulp, waste paper, paper, cardboard.

For citation: Chernaya N. V., Shashok Zh. S., Uss E. P., Dashkevich S. A., Misyurov O. A. Improving the efficiency of sizing of fiber suspensions in neutral and weak alkaline media (review). *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2023, no. 1 (265), pp. 36–54. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-5 (In Russian).

Введение. Современная тенденция развития предприятий целлюлозно-бумажной отрасли характеризуется наращиванием объемов производства бумаги и картона [1]. Для их получения используют различные виды первичных (целлюлозы) и вторичных (макулатуры) волокнистых полуфабрикатов [2].

Клееные виды бумаги и картона пользуются повышенным потребительским спросом во всем мире. На их качество влияет комплекс факторов, среди которых необходимо выделить такие, как вид, расход и технология применения проклеивающих [3–12] и упрочняющих [13, 14] веществ, композиционный состав бумажной массы по волокну [15, 16] и характер взаимодействий (химических [17], электростатических [18, 19] и коллоидно-химических [20]), протекающих между частицами химических веществ и волокнами [19, 21]. При этом вполне обоснованно предпочтение отдается проклейке волокнистых суспензий не в кислой среде, а в нейтральной и слабощелочной [1, 4].

Для придания бумаге и картону требуемой степени гидрофобности используют два основных класса соединений [1, 22]: различные виды модифицированной канифоли (МК) и синтетические проклеивающие вещества (преимущественно на основе димеров алкилкетенов (AKD) и ангидрида алкенилянтарной кислоты (ASA)). Способы модифицирования смоляных кислот канифоли оказывают существенное влияние на физико-химические свойства МК [23–31] и, следовательно, область их применения.

Положительные эффекты, достигаемые при использовании МК для гидрофобизации бумаги и картона, объясняют различными механизмами [1, 17, 20]. В каждом случае неоспоримым фактом является то, что процессы гидрофобизации и упрочнения являются конкурирующими. Это связано с тем, что повышение степени гидрофобности бумаги и картона сопровождается, как правило, нежелательным снижением их прочности. Поэтому для компенсации потери их прочности в проклеенные бумажные массы вводят различные полимерные соединения [13–15]. Это усложняет технологический процесс получения клееных видов бумаги и картона и повышает их себестоимость.

На эффективность процесса проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) большое влияние оказывает последовательность введения в них применяемых химических веществ, каждое из которых воздействует на характер протекающих взаимодействий [17–19].

Для целлюлозных суспензий достаточное количество химических веществ может оказаться минимальным, поскольку используют проклеивающее вещество и при определенных условиях добавляют упрочняющее вещество. При необходимости в композиции бумажных масс вводят различные вещества, позволяющие, с одной стороны, придать бумаге и картону требуемую влагонепроницаемость, белизну, зольность и другие необходимые свойства и, с другой стороны, уменьшить отрицательное воздействие на окружающую среду за счет повышения удержания волокон в структуре бумаги и картона [32].

Для макулатурных суспензий использование бинарной системы «проклеивающее вещество – упрочняющее вещество» является обязательным условием, выполнение которого гарантирует получение бумажной и картонной продукции, гидрофобность и прочность которой не уступают уровню аналогичных показателей, достигнутых при переработке первичных волокнистых полуфабрикатов – целлюлозы. Однако вид и расход компонентов бинарной системы и последовательность введения их в макулатурные суспензии могут существенно отличаться от технологии их применения в целлюлозных суспензиях.

Научные публикации и практический опыт работы предприятий целлюлозно-бумажной промышленности свидетельствуют о том, что на протяжении последних десяти лет основное предпочтение отдается синтетическим проклеивающим эмульсиям AKD и препарату ASA, и в меньшей степени – дисперсиям МК.

Одной из основных причин постоянного наращивания объемов использования синтетических проклеивающих веществ (в особенности различных видов эмульсий AKD) является упрощенный способ их введения в волокнистые суспензии благодаря использованию стандартных дозирующих насосов.

Основным сдерживающим фактором применения известных пастообразных видов модифицированной канифоли является, по нашему мнению, необходимость дополнительного их разбавления водой для получения дисперсий МК с рабочей концентрацией 2–12%.

На необходимость создания синтетических эмульсий и дисперсий МК, используемых в товарном виде, обратили внимание многие ученые [4, 20, 32–35, 37]. В настоящее время одним из крупнейших производителей таких продуктов в Европе и странах СНГ является ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз» [15]. Это российское предприятие выпускает препарат Ультрасайз КА в виде товарных продуктов Ультрасайз КА-250А и Ультрасайз КА-300А. В Республике Беларусь создана дисперсия МК с торговым названием ТМВС-2Н [8]; по своей эффективности она превосходит импортный аналог Sacocell-309 и не уступает препарату Ультрасайз КА.

Однако потребительский спрос на различные виды синтетических эмульсий АКД и препарата ASA продолжает доминировать над другими видами проклеивающих веществ. Поэтому в настоящее время во многих странах продолжают активно развиваться технологии, направленные на расширение ассортимента эмульсий АКД и препаратов типа ASA за счет использования различных сырьевых компонентов и изменения условий синтеза и стабилизации частиц дисперсной фазы.

Масштабное производство реакционно-активных синтетических эмульсий АКД и препарата ASA организовано в Финляндии (компания Kemira Oyj), России (ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз») и других европейских странах. Широкое применение нашли российские (марки Ультрасайз 200 и Флоусайз 200) [4] и финские (Fennosize KD 225 YP, АКД-KV-150HP и Dumar VP 738) эмульсии АКД [36], полученные на основе димеров алкилкетенов. Среди разновидностей препаратов ASA улучшенными гидрофобизирующими свойствами обладает продукт марки Ультрасайз R-ASA [4]. Механизм придания бумаге и картону гидрофобизирующего эффекта эмульсиями АКД и препаратом ASA заключается в химической реакции присутствующих в них активных функциональных групп с гидроксильными группами целлюлозных волокон. Отличие применения эмульсий АКД и препарата ASA заключается в скоростях протекающих реакций и «созревания» проклейки. Использование эмульсий АКД требует длительного времени «созревания» и достигает 20–40%, а применение эмульсии препарата ASA – 80–100%.

Таким образом, отсутствие систематизированной информации о перспективных способах

повышения эффективности проклейки волокнистых (целлюлозных и макулатурных) суспензий в нейтральной и слабощелочной средах обусловливает актуальность настоящей работы с научной и практической точек зрения.

Основная часть. Целью работы являлось проведение анализа современных теоретических представлений и технологических решений по проклейке целлюлозных и макулатурных суспензий в нейтральной и слабощелочной средах и сравнение способов повышения эффективности применения синтетических (АКД и ASA) и канифольных (МК) проклеивающих веществ в технологии клееных видов бумаги и картона.

Научные и технические проблемы при использовании синтетических эмульсий АКД и ASA. Известно [17], что эмульсии АКД и ASA предназначены для проклейки целлюлозных суспензий в нейтральной и слабощелочной средах. Эффективность применения их в макулатурных суспензиях снижается из-за невозможности формирования на поверхности волокон равномерно распределенных гидрофобных бета-кетозэфиров, образующихся при температуре 130–135°C, когда происходит сушка бумаги и картона. На целлюлозных волокнах такие эфиры образуются благодаря химическому взаимодействию их гидроксильных групп с димерами алкилкетенов, которые присутствуют в эмульсиях АКД и ASA. Количество образовавшихся гидрофобных бета-кетозэфиров у макулатурных волокон меньше, чем у целлюлозных; кроме того, они распределяются на волокне неравномерно («точечно»). Основной причиной является «блокирование» большинства гидроксильных групп макулатурных волокон частицами или макромолекулами ранее введенных химических веществ. Поэтому для достижения требуемой степени гидрофобности у макулатурных видов бумаги и картона приходится повышать расход эмульсий АКД (ASA), что, с одной стороны, снижает прочность готовой продукции и, с другой стороны, приводит к ее удорожанию.

В то же время неоднородный и постоянно изменяющийся состав различных марок макулатуры по волокну не позволяет установить закономерности влияния расходов применяемых синтетических эмульсий АКД и препарата ASA на удержание их в структуре бумаги и картона. Поэтому до сих пор не решена научная проблема – повышение эффективности химического взаимодействия частиц дисперсной фазы АКД и ASA с макулатурными волокнами.

Нерешенными техническими проблемами являются:

– для эмульсий АКД – повышение устойчивости при хранении (даже при температуре 24°C)

и предотвращение разрушения при сильном охлаждении, а также повышенная чувствительность к ионам алюминия, незначительный избыток которых приводит к ухудшению гидрофобности бумаги и картона;

– повышение удержания частиц дисперсной фазы эмульсий АКД и препарата ASA в структуре бумаги и картона за счет оптимизации их расходов даже в целлюлозных суспензиях в зависимости от степени их помола.

К перспективным способам решения проблем, возникающих при проклейке волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) с использованием синтетических эмульсий АКД и препарата ASA, относится способ, основанный, во-первых, на повышении равномерности распределения на волокнах образовавшихся гидрофобных эфиров и, во-вторых, на максимальном сохранении первоначальной прочности клееных видов бумаги и картона или на компенсации ее потери за счет дополнительного введения минимального (оптимального) количества полимерных соединений, оказывающих на их структуру упрочняющее действие.

Научные и технические проблемы при использовании канифольных дисперсий. Заслуживает одобрения направление по дальнейшему совершенствованию технологии получения высокосмоляных дисперсий модифицированной канифоли (ВДМК). Эффективность их применения зависит от структуры, дисперсности и электрокинетического потенциала проклеивающих комплексов, образующихся при электролитной коагуляции. Такие комплексы являются крупнодисперсными и разновеликими [20] и не способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности волокон. Это объясняет протекание процесса проклейки в режиме гомокоагуляции. Гидрофобная пленка на поверхности волокон (целлюлозных и макулатурных) образуется после плавления и спекания таких комплексов при температуре 115–120°C, когда происходит сушка бумаги и картона. Однако неравномерность этой пленки снижает гидрофобность бумаги и картона, а ее повышенная

толщина уменьшает межволоконные связи, что объясняет ухудшение прочности полученной продукции.

Нерешенными научными проблемами при использовании ВДМК являются необходимость увеличения дисперсности проклеивающих комплексов, а также повышения равномерности распределения их на поверхности волокон и снижения толщины образующейся гидрофобной пленки. Одним из перспективных способов решения этой проблемы считается, по нашему мнению [20, 38, 39], смещение процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц. В этом случае образовавшиеся новые проклеивающие комплексы представляют собой мелкодисперсные положительно заряженные пептизированные частицы, способные равномерно распределяться монослоем и прочно фиксироваться на поверхности не только отрицательно заряженных целлюлозных волокон, но и макулатурных, являющихся, как правило, электронейтральными или частично имеющих отрицательно заряженные участки.

Нерешенной технической проблемой при проклейке волокнистых суспензий с использованием дисперсий МК является обеспечение гетероадагуляции пептизированных частиц. Ниже приведена информация по получению, свойствам и особенностям применения синтетических (реактивных) эмульсий и канифольных дисперсий.

Димеры алкилкетенов (АКД) получают из хлорангирида высшей жирной кислоты (чаще всего стеариновой $C_{17}H_{35}COOH$) отщеплением соляной кислоты с помощью триэтиламина. Мономерный кетен в свободном виде не существует и мгновенно превращается в ненасыщенный лактон по схеме 1.

Образовавшийся димер алкилкетена легко реагирует с любым гидроксилом органических соединений [40]. С гидроксильными группами целлюлозы данная реакция протекает по схеме 2 [41].

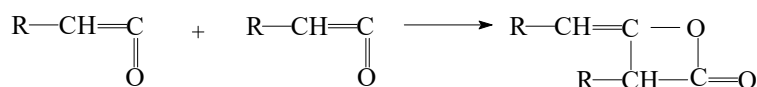


Схема 1. Превращение кетена в лактон

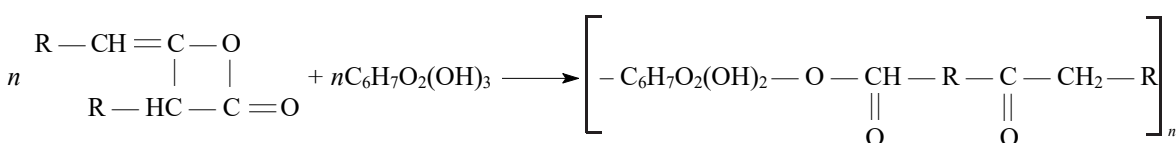


Схема 2. Взаимодействие лактона с целлюлозой

Бумага и картон приобретают водоотталкивающие свойства за счет гидрофобных радикалов R, направленных от волокон.

Эмульсии АКД (торговые марки Ультрасайз 150 и Ультрасайз 200 [4]) содержат 15–20% сухих веществ. При синтезе АКД образуется так называемое четырехзвенное лактоновое кольцо, которое обладает повышенной реакционной способностью. При взаимодействии с целлюлозным волокном лактоновое кольцо раскрывается и одним кольцом соединяется с гидроксильной группой целлюлозного волокна с помощью химической эфирной связи. На другом конце лактонового кольца остаются гидрофобные группы жирных кислот.

В реакцию вступают лишь внешние гидроксильные группы целлюлозных микрофибрилл. Поэтому на их поверхности появляются гидрофобные радикалы R, придающие бумажному листу водоотталкивающие свойства. Реакция между димером алкилкетеном и гидроксильными группами волокон значительно ускоряется с повышением температуры. Максимальная степень проклейки устанавливается после хранения бумаги в течение 1–3 сут. Теоретический расход димера алкилкетена для образования на поверхности волокон мономолекулярного слоя эфира составляет 0,02% от абсолютно сухого волокна. На практике расход АКД находится в пределах 0,1–0,5% от абсолютно сухого волокна [41].

Эмульсии АКД особенно пригодны для проклейки специальных видов бумаги, для которых регламентируются кислото- и щелочестойкость, долговечность и термическая стабильность. Процесс проклейки проводят в кислой, нейтральной или слабощелочной средах. Для интенсификации процесса фиксации димеров алкилкетенов на волокнах исследователи П. Г. Баринев и Н. А. Затекин [42] рекомендуют применять поливиниламин, катионный крахмал или четвертичные соли аммония.

Частицы воска, присутствующие в эмульсиях АКД и стабилизированные крахмалом, в отличие от частиц дисперсной фазы канифольных и парафиновых дисперсий, образуют химическую связь с реакционноспособными активными центрами (гидроксильными группами) целлюлозных волокон. Это важный момент для понимания механизма проклейки. Если положительно заряженная частица клея (например, канифольного или парафинового) закреплена на поверхности отрицательно заряженного волокна за счет действия электростатических сил, то частицы воска АКД закреплены химической связью. При смачивании проклеенной бумаги (картона) возникающее расклинивающее действие воды стремится отделить частицу МК от волокна, в то время как частицы воска АКД связаны с волокном прочной химической связью.

Благодаря механизму химического взаимодействия и высоким водоотталкивающим свойствам гидрофобных групп жирных кислот эмульсия АКД является одним из самых эффективных проклеивающих веществ для массовой проклейки бумаги и картона. Минимальный достигнутый расход товарной эмульсии Ультрасайз 200 для проклейки целлюлозных масс составляет около 2 кг/т или всего 300 г воска АКД на 1 т бумаги (картона). Такой расход считается очень низким.

Эмульсию Ультрасайз 200 можно отнести к наиболее эффективным проклеивающим веществам для целлюлозных суспензий [1, 4]. В сравнимых условиях эффективность эмульсии АКД фактически в несколько раз выше, чем у других проклеивающих веществ.

Эмульсии АКД работают преимущественно в нейтральной (рН 6,8–7,2) и слабощелочной (рН 7,3–8,0) средах. При этом важно обеспечить фиксацию на поверхности волокон частиц воска, присутствующих в эмульсиях АКД. Однако этому препятствуют растворенные и диспергированные вещества (особенно анионного характера) [1]. Большинство этих веществ принято объединять под общим термином – анионные загрязнения, представляющие собой смесь растворенных веществ и диспергированной мелочи. Они окружают волокна и первыми взаимодействуют с катионными частицами АКД. Это происходит в основном по двум причинам. Первой причиной является высокая удельная поверхность диспергированных частиц примесей. Вторая причина обусловлена наличием у частиц примесей достаточно сильного анионного заряда. Анионные загрязнения, не имея структурного размера, сначала «поглощают» частицы АКД, а затем окружают волокна, препятствуя химическому взаимодействию их гидроксильных групп с молекулами воска АКД. Эти трудности наиболее ярко проявляются при замене целлюлозных волокон на макулатурные. Для устранения негативного влияния анионных загрязнений применяют катионный полимерный фиксатор Ультрафикс Р-127 [4].

При использовании эмульсий АКД существует особенность. Она заключается в необходимости созревания бумаги и картона. Основная сложность состоит в том, что конечная сложность состоит в том, что конечная проклейка полученной продукции проявляется не на накате бумагоделательной (картоноделательной) машины, а после ее «отлежки» при хранении в течение 1–3 сут в отдельных помещениях или на складе. Это связано с тем, что скорость взаимодействия АКД с гидроксильными группами целлюлозы не очень высокая. Поэтому эффект созревания бумаги и картона достигается за счет увеличения продолжительности их хранения.

Эффективность применения эмульсий АКД зависит от следующих основных факторов [17]: композиционный состав бумажной массы по волокну, место введения АКД в основной технологический поток, рН волокнистой суспензии до и после введения АКД, вид и расход других химических веществ, щелочность проклеенной бумажной массы, присутствие сульфата алюминия (глинозема, квасцов и др.) и температурный режим сушки бумаги (картона).

По убыванию эффективности проклейки волокнистых суспензий с использованием АКД волокнистые полуфабрикаты располагаются в следующем порядке: целлюлоза из лиственных пород древесины > целлюлоза хвойная > термо-механическая масса > древесная масса > целлюлоза с повышенным содержанием альфа-целлюлозы > макулатура. По виду целлюлозы обращает на себя внимание следующая убывающая последовательность: сульфатная > нейтрально-сульфитная > сульфитная.

Внесение АКД в основной технологический поток может осуществляться в неразбавленные волокнистые суспензии массоподготовительного отдела. Допускается вводить АКД в разбавленную массу перед напорным ящиком бумагоделательной (картоноделательной) машины. В последнем случае АКД подают в разбавленном виде при концентрации 2–5%.

Увеличение рН от 6,5 до 9,0 сопровождается усилением щелочности и ускорением химических реакций между гидроксильными группами целлюлозы и частицами воска АКД. Однако при рН > 9,0 резко возрастает скорость гидролиза АКД, а также начинает гидролизываться целевой продукт проклейки – целлюлозно-димералкилкетеновый сложный эфир.

Вид и расход других функциональных веществ (упрочняющих и влагопрочных добавок, а также наполнителей, отбеливателей, красителей и т. д.) при определенных условиях могут усиливать такие положительные эффекты, как увеличение удержания волокон в мокрой части бумагоделательной (картоноделательной) машины, улучшение распределения в межволоконном пространстве, повышение равномерности ориентации по отношению к гидроксильным группам волокон и ускорение химического взаимодействия с ними.

Присутствие сульфата алюминия (глинозема, квасцов и др.) в небольших количествах (примерно 0,1% от массы абсолютно сухого волокна) оказывает общее положительное действие, что объясняется связыванием нежелательных анионов и удержанием мелкого волокна (мельштоффа).

Температурный режим сушки бумаги (картона) влияет на скорость и полноту химических

реакций, протекающих между димерами алкилкетенов, присутствующих в эмульсии АКД, и гидроксильными группами целлюлозных волокон. Эти реакции начинают протекать при температуре 110–120°C и ускоряются при температуре 130–135°C. Однако они полностью завершаются на протяжении 1–3 сут, когда бумаге (картону) дают возможность «отлежаться».

Следовательно, эффективность применения эмульсий АКД зависит от многих технологических факторов. Оптимальное их сочетание позволяет придать бумаге и картону требуемую гидрофобность при минимальных расходах АКД. Однако существующие технологические режимы проклейки волокнистых суспензий (преимущественно целлюлозных) не решают данную актуальную проблему, заключающуюся в предотвращении снижения прочности бумаги и картона и компенсации ее потери. Особенно актуальной эта проблема является при замене целлюлозных волокон на макулатурные.

Для решения обозначенной проблемы нами [43] проведены исследования по изучению возможности упрочнения макулатурных видов бумаги и картона, проклеенных эмульсией АКД, с использованием ранее не применявшихся химических веществ. Получены положительные результаты при добавлении таких полимерных соединений, как стирол-акриловая дисперсия Acronal 290 D (Германия), и созданного в Республике Беларусь соединения [44], представляющего собой продукт поликонденсации адипиновой кислоты с диэтилентриамином (ППАКД), модифицированный смоляными кислотами канфоли. Для сравнения использовали катионированный крахмал Hi Cat (Франция) и полиамидоаминэпихлоргидриновую смолу Melapret PAE/A (Польша). Образцы бумаги (80 г/м²) и элементарные слои картона (80 г/м²) изготавливали из макулатуры марок МС-5Б, МС-6Б и МС-7Б и целлюлозы из лиственных пород древесины по ГОСТ 28172–89 и ГОСТ 14940–96 (модельные образцы). Расход эмульсии АКД был постоянным и составлял 0,14% от абсолютно сухого волокна (а. с. в.). Расходы исследуемых полимерных соединений увеличивали от 0,03 до 0,55% от а. с. в. В зависимости от вида и расхода исследуемых полимерных соединений значения рН проклеенных бумажных масс находились в нейтральной (рН 6,5–7,2) или слабощелочной (рН 7,3–7,8) области. Установлено, что по эффективности действия на гидрофобность (впитываемость при одностороннем смачивании) и прочность (разрушающее усилие) бумаги и картона исследуемые полимерные соединения располагаются в следующей убывающей последовательности: Acronal 290 D > (ППАКД ≈ Melapret PAE/A) > Hi Cat.

В публикации [43] показано, что дополнительное введение в проклеенные макулатурные и целлюлозные суспензии небольшого количества Acronal 290 D (расход 0,12–0,15% от а. с. в.) или ППАКД (расход 0,25–0,35% от а. с. в.) позволяет уменьшить впитываемость при одностороннем смачивании с 30–35 до 14–16 г/м² и повысить разрушающее усилие в сухом состоянии с 45–50 до 62–64 Н. Эти данные свидетельствуют о разработанном способе повышения эффективности проклейки волокнистых суспензий (макулатурных и целлюлозных) в нейтральной и слабощелочной средах и практической возможности не только компенсации потери первоначальной прочности бумаги и картона, но и ее повышения на 22–28%.

Промышленные испытания, проведенные нами на одном из белорусских предприятий концерна «Беллесбумпром» (в частности, в условиях филиала «Бумажная фабрика «Красная Звезда» ОАО «Светлогорский ЦКК»), подтвердили результаты лабораторного исследования [43] и целесообразность применения разработанного способа повышения эффективности проклейки макулатурных суспензий. Дополнительное использование Acronal 290 D (расход 0,13% от а. с. в.) или ППАКД (расход 0,26% от а. с. в.) по разработанной технологии позволило выпустить бумагу-основу для гофрирования марок Б-1 и Б-0, отличающихся от марок Б-3 и Б-2 (существующая технология) улучшенными гидрофобностью и прочностью. Следовательно, разработанный способ повышения гидрофобности и прочности бумаги и картона основан на дополнительном введении в волокнистые (особенно в макулатурных) суспензии стирол-акриловой дисперсии Acronal 290 D и созданного продукта ППАКД [44].

Ангидрид алкенилтантарной кислоты (ASA) получают путем синтеза изомеризованных олефинов преимущественно фракций C₁₆–C₁₈ и малеинового ангидрида [1]. Промышленный препарат Ультрасайз R-ASA [4] является концентрированным (содержит более 90% основного вещества). Он не растворяется в воде и относится к вододиспергируемым соединениям. Из него получают высококачественную эмульсию с размером частиц 1–3 мкм. Для этого используют соединение (катионированный крахмал или синтетический полимер), способное стабилизировать частицы дисперсной фазы и осадить их на волокне. Дополнительно в бумажную массу подают удерживающие добавки для улучшения фиксации и удержания в бумаге и картоне частиц эмульсии, приготовленной на основе ASA. Если приготовление эмульсии ASA, подача в бумажную массу и удерживание являются не оптимальными, то значительная ее часть начинает

гидролизироваться. Продукты гидролиза ASA образуют повышенной липкостью. Они собираются в агрегаты и образуют отложения на оборудовании и одежде бумаго- и картоноделательных машин. Для снижения этого явления в бумажную массу добавляют соединения алюминия или специальные катионные фиксаторы.

Применение эмульсии ASA, полученной из препарата Ультрасайз R-ASA, является целесообразным в том случае, когда волокнистая суспензия получена из первичных волокнистых полуфабрикатов – различных видов белой целлюлозы. Для макулатурных волокон этот препарат является менее эффективным, поскольку значительно сокращается количество свободных гидроксильных групп, способных участвовать в химических реакциях с молекулами этого реактивного проклеивающего вещества. В целлюлозных суспензиях эта химическая реакция протекает быстро и развитие проклейки завершается, как правило, уже на бумаго- или картоноделательной машине. Благодаря химической связи и высоким водоотталкивающим свойствам образовавшихся гидрофобных групп олефинов, препарат ASA является одним из самых эффективных проклеивающих веществ, уступая незначительно эмульсии АКД. Эмульсия ASA работает при pH 5,0–8,5.

Особенностью использования эмульсии ASA в технологии бумаги и картона является способность ее частиц взаимодействовать не только с целлюлозой, но и с водой. После гидролиза частиц эмульсия ASA теряет свою проклеивающую способность. Это взаимодействие идет тем интенсивнее, чем выше температура эмульгирующего (крахмального) вещества. Поэтому очень важно подать такую эмульсию в бумажную массу сразу после ее приготовления.

Основными преимуществами эмульсии ASA по сравнению с АКД являются быстрое взаимодействие ее частиц с гидроксильными группами волокон и практически полное созревание проклейки на накате бумагоделательной (картоноделательной) машины, а также более экономичная транспортировка (концентрированный безводный продукт) и допустимое хранение при слабо отрицательных температурах.

Однако при практическом применении препарата ASA в производственных условиях проявляются следующие недостатки:

- 1) необходимость использования дорогостоящего оборудования для приготовления рабочей эмульсии;
- 2) возникающие отложения на оборудовании и одежде бумаго- или картоноделательных машин из-за протекающего быстрого гидролиза ASA после приготовления эмульсии и подачи в бумажную массу;

3) при недостаточно хорошем удержании эмульсии ASA в бумаге (картоне) часть частиц уносится с регистровой водой на сеточном столе бумаго- или картоноделательной машины.

Эти недостатки не проявляются при строгом соблюдении практических рекомендаций [1]. Опыт работы ведущих зарубежных предприятий свидетельствует о том, что эмульсия ASA имеет бесспорное преимущество перед эмульсией АКД лишь там, где по технологическим соображениям проклейку бумаги (картона) необходимо получать сразу на накате бумагоделательной (картоноделательной) машины.

Дисперсия на основе модифицированной канифоли (препарат Ультрасайз КА) содержит в качестве модифицирующего вещества синтетическое соединение. Промышленные продукты типа Ультрасайз КА (например, Ультрасайз КА-250А и Ультрасайз КА-300А) [33] содержат 25–30% сухих веществ и представляют собой дисперсии МК. Известно [1], что основными компонентами препаратов типа Ультрасайз КА являются модифицированная талловая канифоль, казеин и вода. Казеин выполняет функцию стабилизатора канифольных частиц. Канифоль находится преимущественно в неомыленном состоянии. Поэтому дисперсия МК относится к высокосмоляным. Ее вводят в волокнистые суспензии в товарном виде (расход по сухому веществу составляет 8–12 кг/т), после чего обеспечивают протекание процесса электролитной коагуляции. Образовавшиеся проклеивающие комплексы способны адсорбироваться на поверхности волокон (целлюлозных и макулатурных). В качестве электролита применяют глинозем, квасцы, полиоксихлорид или сульфат алюминия. Электролит работает эффективно в целлюлозных суспензиях [45] в тех случаях, когда соблюдается соотношение Ультрасайз КА : электролит = 1 : 1, в то время как в макулатурных суспензиях его расход должен быть увеличен на 20–60%. Поэтому считается, что оптимальным волокнистым полуфабрикатом является целлюлоза.

Использование препарата типа Ультрасайз КА является целесообразным для решения задач проклейки целлюлозных суспензий в кислой среде (рН 4,5–6,5) и макулатурных суспензий в нейтральной среде (рН 6,5–7,3). Если бумажная масса имеет повышенную щелочность (рН превышает 7,0), то расход электролита должен снизить ее рН до 6,5 и более (до рН 4,5).

Эффективной проклейке препаратом Ультрасайз КА препятствуют следующие факторы:

- недостаточно очищенная производственная вода и колебания свойств речной воды;
- применение низкосортной макулатуры, содержащей значительное количество древесной

массы, наполнителя, силикатного клея и остатки меловального покрытия;

– высокая степень замкнутости использования оборотной воды.

Проблема биозагрязнения и биообращения потока в кислой среде не так актуальна, как в нейтральной. При проклейке бумаги и картона препаратом Ультрасайз КА в присутствии значительного количества электролита бумажная масса и вода достаточно эффективно очищаются от анионных загрязнений благодаря протекающему коагуляционному процессу. Однако присутствие в бумажной массе электролита требует дополнительного применения удерживающих средств, среди которых положительно зарекомендовали себя полиакриламид, катионный крахмал и полимерные смолы марок Ультразрез DS [1]. Основными достоинствами препарата Ультрасайз КА являются, во-первых, легко управляемая проклейка на накате бумагоделательной (картоноделательной) машины и, во-вторых, способность проклеивать небеленые полуфабрикаты высокого и сверхвысокого выхода, а также макулатуру.

К числу основных недостатков этого вида высокосмоляной дисперсии МК можно отнести достаточно высокие его расходы и, следовательно, электролита, а также все трудности производства клееных видов бумаги и картона в кислой среде.

Отсутствие в научной и технической литературе информации о способах повышения эффективности проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и в особенности макулатурных) с использованием продукта Ультрасайз КА свидетельствует, по нашему мнению, о нерезализованных возможностях этого вида высокосмоляной дисперсии МК. Данное направление является перспективным и представляет, на наш взгляд, научный и практический интерес.

Дисперсия на основе модифицированной канифоли (промышленный продукт ТМВС-2Н по ТУ РБ 00280198-029-97) содержит (60 ± 5)% свободных смоляных кислот. Для модифицирования смоляных кислот талловой канифоли используют моноэфиры малеинового ангидрида и высших алифатических *n*-спиртов фракции C₁₂–C₁₈ [8]. Для частичной нейтрализации (40 ± 5)% карбоксильных групп, присутствующих в модифицированных смоляных кислотах, применяют едкий натр, а для стабилизации частиц дисперсной фазы – казеинат аммония. Этот вид проклеивающего вещества представляет собой высокосмоляную дисперсию МК (ВДМК), в которой присутствующие частицы дисперсной фазы, как установлено нами [11], имеют строение, представленное на схеме 3.

Частицы ВДМК (схема 3) характеризуются средним диаметром $d_0 = 185$ нм и отрицательным электрокинетическим потенциалом ($\xi = -30$ мВ); 5%-ная дисперсия имеет рН 8,3. Частицы ВДМК представляют собой мицеллы [11] и имеют ядро, адсорбционный и диффузный слой. Мицеллы характеризуются строением, представленным на схеме 4.

Добавление к ВДМК раствора электролита (рН 2,0–4,3) приводит к снижению рН дисперсной системы «ВДМК – электролит» от 8,6 до 3,0. Используемый раствор электролита должен содержать максимальное количество гексаакваалюминиевых катионов $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (85–100%) [20], поскольку они способны оказывать пептизирующее действие на коагуляты.

Раствор электролита (сульфата алюминия) с рН 2,0 содержит 100% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, а с рН 4,3 – 85% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, 10% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и 5% $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$. Повышение рН раствора электролита от 4,3 до 9,1 сопровождается постепенным исчезновением указанных видов положительно заряженных форм гидроксосоединений алюминия и появлением других форм [46] – электронейтральных $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$ и отрицательно заряженных $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$. Способность катионов алюминия подвергаться различной степени гидролиза в зависимости от рН раствора электролита позволяет получать растворы, которые отличаются качественным и количественным распределением в них различных форм гидроксосоединений алюминия [6, 46–55]: $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$. Впервые положительно заряженные формы обнаружили в 1953 г. исследователи Л. К. Лепинь и А. Я. Вайваде [52]. Результаты этих исследований были дополнены в 1955 г. учеными R. M. Cobb и D. V. Low [54]. Заслуживает одобрения комплекс исследований, проведенных группой ученых под руководством К. А. Буркова в 1968 г. [47], А. А. Гринберга в 1971 г. [48], S. T. Sortwell в 1972 г. [55] и R. W. Bennett в 1973 г. [56]; они подтвердили влияние рН раствора электролита на качественное и количественное содержание в нем указанных выше пяти форм гидроксосоединений алюминия. Дальнейшие исследования, проведенные под руководством В. Е. Гурьянова [49], О. П. Кри-

ворученко [51], В. А. Назаренко [53], А. К. Баева [46] и опубликованные в 1975–1995 гг., позволили установить отличительные особенности процессов полядерного комплексообразования, протекающих в дисперсных системах при увеличении рН от 1,7 до 9,3.

Для дисперсных систем «ВДМК – электролит» важное значение имеет характер коллоидно-химических взаимодействий, которые протекают между частицами дисперсной фазы ВДМК и присутствующими формами гидроксосоединений алюминия ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$). Структура образовавшихся проклеивающих комплексов влияет не только на их ξ -потенциал, но и на их дисперсность, для оценки которой нами использован средний диаметр (d_{cp}).

Для повышения эффективности проклейки волокнистых суспензий, содержащих отрицательно заряженные целлюлозные волокна или электронейтральные макулатурные волокна, необходимо обеспечить, по нашему мнению, получение проклеивающих комплексов, для которых, во-первых, $\xi > +15$ мВ и, во-вторых, d_{cp} максимально приближается к размеру исходных частиц дисперсной фазы ВДМК (d_0). Выполнение двух важных условий ($\xi > +15$ мВ и $d_{\text{cp}} \approx d_0$) должно способствовать равномерному распределению монослоем и повышению прочности фиксации таких проклеивающих комплексов на поверхности волокон (целлюлозных и макулатурных). Данные условия проклейки волокнистых суспензий обеспечивают смещение традиционного режима гомокоагуляции (существующая технология) в более эффективный режим гетероадагуляции (разработанная технология).

На рисунке представлены зависимости $\xi = f(\text{pH})$ и $d_{\text{cp}} = f(\text{pH})$, впервые полученные нами по известным методикам [45, 57] для дисперсной системы «ВДМК – электролит». В данном случае применяли 0,5%-ный раствор электролита, полученный на основе сульфата алюминия (ГОСТ 12966–85) и имеющий рН 4,3. Содержание электролита в дисперсной системе увеличивали от 0,01 до 3,50 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ВДМК, что приводило к снижению рН дисперсной системы от 8,3 до 3,0.

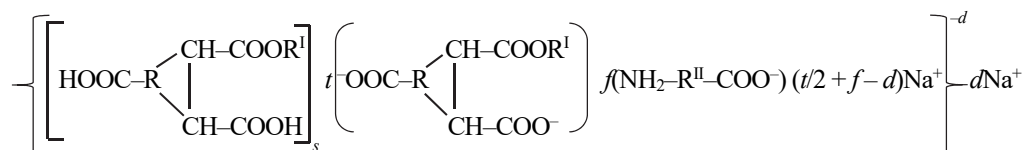


Схема 3. Строение частиц дисперсной фазы в ВДМК:

R – радикал смоляной кислоты $-\text{C}_{19}\text{H}_{29}$; R^I – радикал моноэфира малеинового ангидрида и высших алифатических *n*-спиртов фракции $\text{C}_{12}\text{--C}_{18}$;
 R^{II} – радикал казеината аммония $-\text{C}_5\text{H}_9$

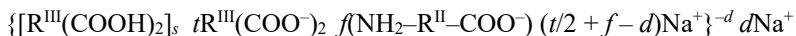
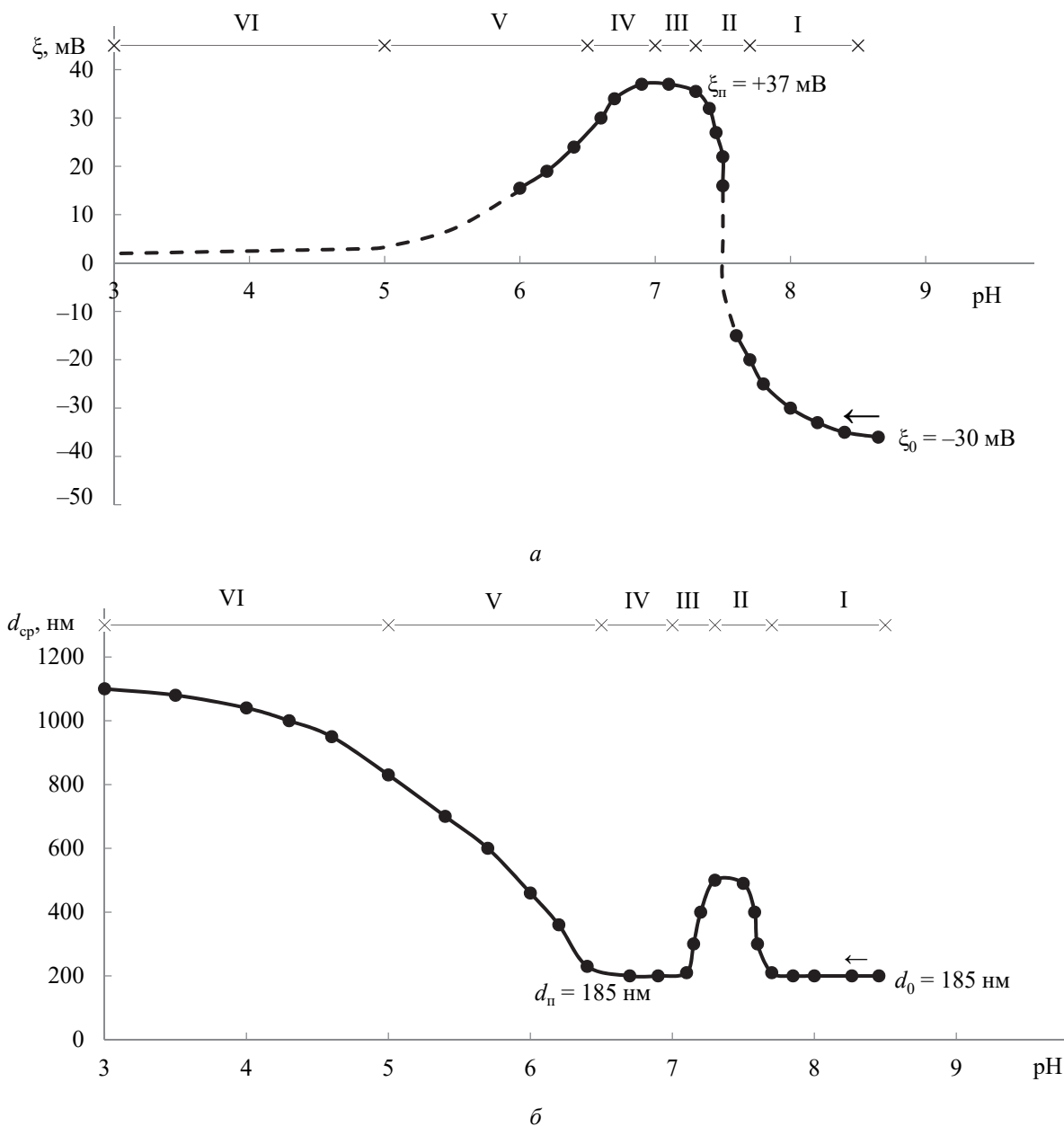


Схема 4. Структура мицелл:

R^{III} – радикал смоляной кислоты; $[R^{III}(\text{COOH})_2]_s, tR^{III}(\text{COO}^-)_2, f(\text{NH}_2\text{-}R^{II}\text{-COO}^-)$ – состав ядра; $(t/2 + f - d)\text{Na}^+$ – содержание ионов Na^+ в адсорбционном слое; $d\text{Na}^+$ – содержание ионов Na^+ в диффузном слое

На рисунке выделено шесть областей, отличающихся видом образовавшихся проклеивающих комплексов. В отмеченных областях присутствуют коагуломы (область I), коагуляты (области II, V и VI) и новые проклеивающие комплексы в виде мелкодисперсных положительно заряженных пептизированных частиц (область IV). В области III происходит пептизация коагулятов, образовавшихся в первой обла-

сти электролитной коагуляции (в области II). Аналогичные зависимости установлены нами для проклеивающих комплексов при использовании электролита с pH 2,0. Это способствовало расширению области IV на 20% и повышению числовых значений ξ для мелкодисперсных проклеивающих комплексов ($d_{II} \approx d_0$) от +37 до +42 мВ. При этом области I, II, V и VI сохранялись и существовали в более узком диапазоне pH.



Зависимости $\xi = f(\text{pH})$ (а) и $d_{\text{ср}} = f(\text{pH})$ (б) для дисперсной системы «ВДМК – электролит» при снижении ее pH от 8,3 до 3,0 за счет увеличения содержания электролита от 0,01 до 3,50 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы ВДМК

Обращают на себя внимание впервые обнаруженные нами области II–IV и установленная для проклеивающих комплексов область критических значений ξ -потенциала ($-15 \leq \xi_{кр} \leq +15$ мВ), существование которой для ВДМК не противоречит классической теории С. С. Воюцкого [58]. В области II протекает коагуляционный процесс. Результатом происходящих коллоидно-химических взаимодействий является образование коагулятов, имеющих ξ -потенциал в пределах от -15 до $+15$ мВ. Однако в обнаруженной нами первой области коагуляции (выделенная на рисунке область II) образовавшиеся коагуляты имеют размер $d_{cp} = 200\text{--}550$ нм и способны к пептизации (дезагрегированию), в то время как коагуляты, которые образовались во второй области коагуляции (традиционная технология, отмеченная область VI), имеют размер $d_{cp} = 820\text{--}1150$ нм и не способны к пептизации.

Области I–VI характеризуют принципиальные отличия проклеивающих комплексов не только по величине ξ -потенциала, который изменяется от -30 до $+15\text{...}+37$ мВ, но и по дисперсности.

Представленные на рисунке зависимости показывают, что пептизированные частицы (область IV) имеют размер $d_{п} = 185$ нм; он максимально приближается к размерам частиц дисперсной фазы исходной ВДМК ($d_0 = 185$ нм). Поэтому выполняется важное условие $d_{п} \approx d_0$.

Полученные пептизированные частицы являются положительно заряженными; их ξ -потенциал значительно превышает $+15$ мВ и достигает $+37$ мВ.

Установлено [20, 38, 39], что содержание электролита в дисперсной системе влияет на характер протекающих процессов и, следовательно, на вид образовавшихся проклеивающих комплексов (таблица).

Впервые нами обращено внимание на существование трех областей:

область II – коагуляция (первая область);
область III – пептизация коагулятов;
область IV – область существования пептизированных частиц.

Область V относится к традиционному процессу электролитной коагуляции (вторая область), при котором образуются проклеивающие комплексы в виде крупнодисперсных коагулятов, не способных к пептизации.

В этом случае процесс проклейки волокнистой суспензии протекает в режиме гомокоагуляции. Проклеивающие комплексы представляются собой коагуляты, сформировавшиеся из трех видов электронейтральных коагулюмов (схема 5).

Область I характеризуется присутствием отрицательно заряженных коагулюмов трех видов, отличающихся строением, представленным на схеме 6.

Область II свидетельствует о протекании коагуляционного процесса (первая область) с образованием коагулятов, сформированных из электронейтральных коагулюмов трех видов (схема 7).

Область IV характеризуется существованием положительно заряженных пептизированных частиц. Строение их структурных единиц (схема 8) существенно отличается от структуры коагулюмов (схемы 5–7) в адсорбционном и диффузном слоях.

Строение структурных единиц исходных частиц дисперсной фазы (схемы 3, 4), коагулюмов (схемы 5–7), агрегирующихся в коагуляты, и пептизированных частиц (схема 8) доказано нами и подробно описано в работах [20, 38].

Следовательно, разработанный нами способ повышения ξ -потенциала и дисперсности проклеивающих комплексов основан на управлении коллоидно-химическими взаимодействиями между частицами дисперсной фазы ВДМК и положительно заряженными формами гидроксоосединений алюминия.

Вид проклеивающих комплексов в зависимости от характера протекающих коллоидно-химических взаимодействий при постепенном увеличении содержания электролита в дисперсной системе «ВДМК – электролит»

Процессы	Вид проклеивающих комплексов
Область I – формирование отрицательно заряженных коагулюмов	Коагулюмы
Область II – коагуляция (первая область)	Коагуляты, способные к дезагрегированию (пептизации)
Область III – пептизация коагулятов	Коагуляты и образующиеся из них пептизированные частицы
Область IV – область существования пептизированных частиц	Пептизированные частицы
Область V – коагуляция (вторая область)	Коагуляты, не способные к пептизации
Область VI – коагуляция, сопровождающаяся седиментацией агломератов	Крупнодисперсные коагуляты, образующие осадки

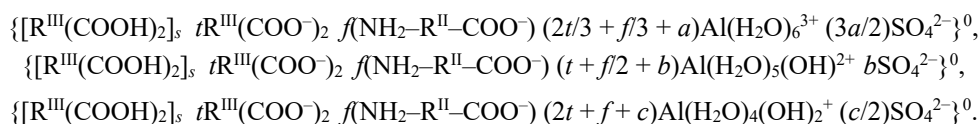


Схема 5. Структура структурных единиц электронейтральных коагулюмов (область V)

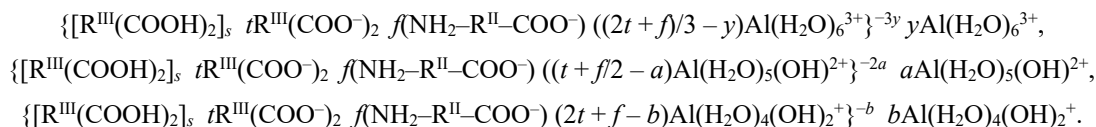


Схема 6. Структура структурных единиц отрицательно заряженных коагулюмов (область I)

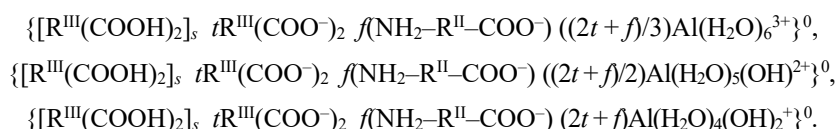


Схема 7. Структура структурных единиц электронейтральных коагулюмов (область II)

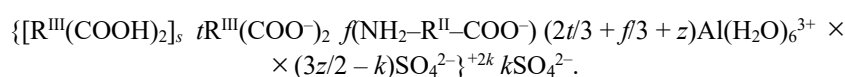


Схема 8. Структура структурных единиц положительно заряженных пептизированных частиц (область IV)

Исследования, проведенные под руководством Н. В. Черной [11, 20, 38, 39, 59–61], свидетельствуют о том, что эффективность процесса проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) с использованием ВДМК повышается при замене коагулятов на пептизированные частицы, что позволяет сместить этот процесс из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции. Принципиально новый режим процесса проклейки обеспечивает формирование на поверхности волокон равномерной гидрофобной пленки, сформированной из монослоя мелкодисперсных проклеивающих комплексов (пептизированных частиц). Для получения такой гидрофобной пленки необходимо последовательно осуществить в волокнистых суспензиях (целлюлозных и макулатурных) следующие стадии и обеспечить протекание необходимых процессов и коллоидно-химических взаимодействий, включающих принципиально *новые*:

– на первой стадии после введения в волокнистую суспензию, содержащую частицы дисперсной фазы ВДМК, первой порции раствора электролита, имеющего pH 2,0–4,3, протекают коллоидно-химические взаимодействия между частицами дисперсной фазы ВДМК и $\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$; образовавшиеся коагулюмы агрегируются и формируют *коагуляты, способные к пептизации (деагрегированию)* [20];

– на второй стадии после последующего введения второй порции электролита протекает процесс *пептизации коагулятов*; образуются новые проклеивающие комплексы в виде мелкодисперсных положительно заряженных пеп-

тизированных частиц; пептизирующее действие на коагуляты оказывают гексаакваалюминиевые ионы $\text{Al}(\text{OH})_6^{3+}$ [38, 39, 61];

– на третьей стадии пептизированные частицы равномерно распределяются монослоем и прочно фиксируются на поверхности волокон за счет электростатического взаимодействия; этот процесс представляет собой *гетероадагуляцию пептизированных частиц* [11, 20];

– на четвертой стадии осуществляются процессы обезвоживания проклеенной бумажной массы и прессования влажного полотна по стандартной технологии [11, 15];

– на пятой стадии, когда происходит сушка бумаги (картона) и ее термообработка при 115–120°C, сначала завершается процесс удаления воды из их структуры, а затем протекают процессы спекания и плавления мелкодисперсных пептизированных частиц с образованием на поверхности волокон *равномерной тонкой гидрофобной пленки* [60].

Достоинствами применения процесса проклейки волокнистых суспензий в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц вместо режима гомокоагуляции являются два достигаемых положительных практических эффекта. Первый эффект является ресурсосберегающим [61], поскольку сокращаются расходы ВДМК на 20–40% и электролита в 1,5–2,0 раза. Второй эффект характеризуется как энергосберегающий [59, 60] благодаря снижению температуры сушки бумаги (картона) на 15–20°C.

Заключение. Для повышения эффективности применения синтетических эмульсий АКД и препарата ASA при проклейке волокнистых

успензий в нейтральной и слабощелочной средах необходимо заменить вторичный волокнистый полуфабрикат (макулатуру) на первичный (целлюлозу) и обеспечить в сушильной части бумагоделательной (картоноделательной) машины на нескольких сушильных цилиндрах необходимую температуру 130–135°C. Механизм гидрофобизации бумаги (картона) основан на протекании химических реакций гидроксильных групп волокон с димерами алкилкетенов АКД или ангидридами алкенилянтарной кислоты АСА. Равномерность распределения на волокнах образовавшихся гидрофобных эфиров оказывает существенное влияние на степень проклейки бумаги и картона. Для повышения этого эффекта целесообразно оптимизировать расход используемых синтетических эмульсий для того, чтобы обеспечить равномерность непрерывного «точечного» распределения гидрофобных эфиров на поверхности волокон.

Применение высокосмоляных дисперсий Ультрасайз КА-250А и Ультрасайз КА-300А, полученных на основе модифицированной канифоли из препаратов типа Ультрасайз КА, диктует необходимость использования электролита, роль которого могут выполнять глинозем, квасцы, полиоксихлорид или сульфат алюминия. Электролит работает эффективно в целлюлозных суспензиях в тех случаях, когда соблюдается соотношение Ультрасайз КА : электролит = 1 : 1, в то время как в макулатурных суспензиях его расход должен быть увеличен на 20–60%. Поэтому считается, что оптимальным волокнистым полуфабрикатом является целлюлоза. Эффективной проклейке препаратами типа Ультрасайз КА препятствуют, во-первых, недостаточно очищенная производственная вода и колебания свойств речной воды, во-вторых, применение низкосортной макулатуры, содержащей значительное количество древесной массы, наполнителя, силикатного клея и остатки меловального покрытия, и, в-третьих, высокая степень замкнутости использования оборотной воды. Присутствие в бумажной массе электролита требует дополнительного применения удерживающих средств, среди которых

положительно зарекомендовали себя полиакриламид, катионный крахмал и полимерные смолы марок Ультрарез DS.

Эффективность использования высокосмоляных дисперсий модифицированной канифоли повышается, по нашему мнению, за счет замены процесса проклейки в традиционном режиме гомокоагуляции на более эффективный режим гетерокоагуляции пептизированных частиц. Для этого необходимо сначала сформировать пептизирующиеся коагуляты, а затем обеспечить их пептизацию (дезагрегирование) и получить новые проклеивающие комплексы в виде мелкодисперсных положительно заряженных пептизированных частиц.

На примере высокосмоляной дисперсии модифицированной канифоли ТМВС-2Н впервые установлено существование первой области электролитной коагуляции, а также необходимость обеспечения, во-первых, протекания процесса пептизации коагулятов и, во-вторых, области существования пептизированных частиц. Коллоидно-химические взаимодействия, протекающие между частицами дисперсной фазы ТМВС-2Н и электролитом, позволяющие сначала получать в первой области коагуляции пептизирующиеся коагуляты, а после их пептизации в присутствии ионов-пептизаторов $Al(H_2O)_6^{3+}$ – новые проклеивающие комплексы в виде мелкодисперсных (имеют средний диаметр 185 нм) положительно заряженных ($\xi_{п}$ превышает +15 мВ и достигает +32...+37 мВ) пептизированных частиц. Они равномерно распределяются монослоем и прочно фиксируются на поверхности волокон благодаря протеканию процесса проклейки в режиме гетерокоагуляции пептизированных частиц. Последующее их спекание и плавление при температуре 115–120°C приводит к образованию на поверхности волокон тонкой гидрофобной пленки. Увеличение степени «покрытия» волокон и снижение толщины этой пленки способствуют повышению степени гидрофобности бумаги и картона, что свидетельствует об увеличении эффективности проклейки волокнистых суспензий в нейтральной среде.

Список литературы

1. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / редкол.: П. С. Осипов [и др.]; сост. М. А. Остреров [и др.]. СПб.: Политехника, 2006. Т. 2: Производство бумаги и картона. Ч. 2: Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит. 499 с.
2. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / редкол.: П. С. Осипов [и др.]. СПб.: Политехника, 2004. Т. 1: Сырье и производство полуфабрикатов. 316 с.
3. Киппхан Г. Энциклопедия по печатным средствам информации. Технология и способы производства. М.: МГУП, 2003. 1280 с.
4. Кожевников С. Ю., Ковернинский И. Н. Химия и технология «СКИФ» для бумаги. Иматра: Изд-во Сайменского ун-та прикладных наук, 2010. 91 с.
5. Крылатов Ю. А., Страх А. К. Получение и особенности использования проклеивающих материалов на основе канифоли и ее заменителей. М.: НИИТЭХИМ, 1981. 53 с.

6. Влияние химической природы проклеивающих компонентов на гидрофильные и гидрофобные свойства целлюлозных материалов / Э. Р. Муллина [и др.] // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 6. С. 250. URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=16572> (дата обращения: 02.09.2022).
7. Остреров М. А., Курятников А. Б., Кудряшова Г. И. Факторы, определяющие качество прохождения бумаги через печатную машину // Целлюлоза. Бумага. Картон. 1993. № 1. С. 26–27.
8. Способ получения клеевой канифольной композиции для гидрофобизации бумаги и картона в нейтральной среде: пат. ВУ 4847 / А. И. Ламоткин, Н. В. Черная, А. А. Комаров, А. К. Страх, О. А. Новиков, А. В. Павлович. Оpubл. 30.12.2002.
9. Проклеивающая композиция для бумаги: пат. RU 2564817 / С. М. Эрхардт, К. Дж. Ботторфф. Оpubл. 10.10.2015.
10. Получение и применение малеиновых аддуктов на основе терпентина / А. Ю. Ключев [и др.] // Полимерные материалы и технологии. 2018. Т. 4, № 1. С. 75–81.
11. Черная Н. В., Колесников В. Л., Жолнерович Н. В. Технология производства бумаги и картона. Минск: БГТУ, 2013. 435 с.
12. Bicu I. Water soluble polymers from Diels-Alder adducts of abietic acid as paper additives // *Macromol. Mater. Eng.* 2000. No. 280/281. P. 47–53.
13. Упрочняющее вещество, его применение и способ улучшения прочностных свойств бумаги: пат. RU 2690362 / М. Хиетаниemi, М. Лилландт, К. Ванхатало, А. Коскимяки. Оpubл. 31.05.2019.
14. Химия бумаги: исследование действия упрочняющих и обезвоживающих добавок / Р. О. Шабиев [и др.] // Химия растительного сырья. 2014. № 4. С. 263–270.
15. Иванов С. Н. Технология бумаги. М.: Школа бумаги, 2006. 696 с.
16. Davison R. W. The sizing of paper // *TAPPI*. 1975. Vol. 58, no. 3. P. 48–57.
17. Блинушова О. И., Дулькин Д. А., Ковернинский И. Н. Развитие теории механизма проклейки тест-лайнера димерами алкилкетена // Химия растительного сырья. 2008. № 1. С. 131–138.
18. Александр В. А. Влияние электрокинетического потенциала волокнистой массы на процессы производства бумаги: обзор. М.: ВНИПИЭИлеспром, 1975. 19 с.
19. Кожевников С. Ю., Ковернинский И. Н. Межволоконные электростатические связи в бумаге // Химия растительного сырья. 2012. № 3. С. 197–202.
20. Черная Н. В. Концептуальное развитие теории и технологии проклейки бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т. 1, № 1. С. 76–90.
21. Шабиев Р. О., Смолин А. С. Анализ электрокинетических параметров бумажной массы. СПб.: СПбГТУРП, 2012. 80 с.
22. Крылатов Ю. А., Ковернинский И. Н. Материалы для проклейки бумаги и картона. М.: Лесная пром-сть, 1982. 84 с.
23. Abdulla M. M. Anti-inflammatory activity of heterocyclic systems using abietic acid as starting material // *Chemical Monthly*. 2008. Vol. 139. P. 697–705.
24. Functionalized nitrogen- and phosphorus-containing salts of cycloalkanecarboxylic and carbo-ranecarboxylic acids / E. A. Dikumar [et al.] // *Russian Journal of General Chemistry*. 2005. Vol. 75, no. 1. P. 58–68.
25. Jiang Zh., Liu X., Han J. Isolation and characterization of abietic acid // *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 887–888. P. 551–556.
26. New route to 15-hydroxydehydroabietic acid derivatives: application to the first synthesis of some bioactive abietane and nor-abietane type terpenoids / E. J. Alvarez-Manzaneda [et al.] // *Tetrahedron Letters*. 2006. Vol. 47, no. 15. P. 2577–2580.
27. On the skin sensitisation potential of rosin and oxidised rosin / P. A. Botham [et al.] // *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 2008. No. 52. P. 257–263.
28. Regioselective routes towards 14-hydroxyabietane diterpenes. A formal synthesis of immunosuppressant (–)-triptolide from (+)-abeietic acid / E. J. Alvarez-Manzaneda [et al.] // *Tetrahedron Letters*. 2007. Vol. 63, no. 45. P. 11204–11212.
29. Synthesis and biological evaluation of abietic acid derivatives / M. A. González [et al.] // *European Journal of Medical Chemistry*. 2009. Vol. 44. P. 2468–2472.
30. Synthesis and biological evaluation of dehydroabietic acid derivatives / M. A. González [et al.] // *European Journal of Medical Chemistry*. 2010. Vol. 45. P. 811–816.
31. Tanaka R., Tokuda H., Ezaki Y. Cancer chemopreventive activity of «rosin» constituents of *Pinus spez.* and their derivatives in two-stage mouse skin carcinogenesis test // *Phytomedicine*. 2008. Vol. 15. P. 985–992.
32. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / редкол.: П. С. Осипов [и др.]; сост. Е. А. Гаврилиди [и др.]. СПб.: Политехника, 2012. Т. 3: Автоматизация, стандартизация, экономика

и охрана окружающей среды в ЦБП. Ч. 3: Наилучшие доступные технологии в целлюлозно-бумажной промышленности. 294 с.

33. Козичи Т. Химикаты для бумажного производства. Настоящее и будущее // Камипа гикёси. 1977. Т. 31, № 8. С. 529–537.

34. Лаптанович И. В. Производство заменителей канифоли в Японии // Лесохимия и подсочка. М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1979. С. 12–13. (Обзорная информация / М-во лесной, целлюлоз.-бум. и деревообраб. пром-сти СССР, Всесоюз. науч.-исслед. и проект. ин-т экономики, организации управления производством и информ. по лесной, целлюлоз.-бум. и деревообраб. пром-сти.)

35. Синтетические материалы для проклейки бумаги / В. В. Афанасьева [и др.]. М.: Лесная пром-сть, 1983. 40 с.

36. Хованский В. В., Дубовый В. К., Кейзер П. М. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона. СПб.: Политехника, 2013. 151 с.

37. Энгельгард Г., Гранич К., Риттер К. Проклейка бумаги. М.: Лесная пром-сть, 1975. 223 с.

38. Черная Н. В. Пептизация осадков при электролитной коагуляции гидродисперсий модифицированной канифоли // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. 2005. Вып. XIII. С. 151–155.

39. Черная Н. В. Технология обеспечения пептизации осадков, образовавшихся при электролитной коагуляции гидродисперсий модифицированной канифоли // Материалы. Технологии. Инструменты. 2007. Т. 12, № 1. С. 106–112.

40. Casey J. Pulp and Paper // Chemistry and Chemical Technology. 1960. Vol. 2. P. 1078–1079.

41. Перекальский Н. П., Антонович Л. Н., Крюкова З. М. Проклейка бумаги димерами алкилкетенов // Химия и технология бумаги: сб. тр. / ЛТИ ЦБП по материалам работ проблемной и научных лабораторий. М., 1964. Вып. 12. С. 224–231.

42. Баринов П. Г., Затекин Н. А. Синтетические заменители канифоли // Бумажная промышленность. 1968. № 11. С. 9.

43. Гордейко С. А., Черная Н. В., Шишаков Е. П. Упрочнение макулатурных видов бумаги и картона, проклеенных в кислой, нейтральной и слабощелочной средах // Лесной журнал. 2015. № 5. С. 165–173.

44. Андрюхова М. В., Флейшер В. Л., Черная Н. В. Новый азотсодержащий полимер с упрочняющим и гидрофобизирующим действием на бумагу и картон // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2019. Т. 55, № 1. С. 99–106.

45. Цюрупа Н. Н. Практикум по коллоидной химии. М.: Высш. шк., 1963. 184 с.

46. Копылович М. Н., Радион Е. В., Баев А. К. Распределение различных форм алюминия (III) и меди (II) в растворах и схема процесса гетероядерного гидроксокомплексобразования // Координационная химия. 1995. Т. 21, № 1. С. 66–71.

47. Бурков К. А., Лилич Л. С. Проблемы современной химии координационных соединений. Полимеризация гидроксокомплексов в водных растворах // Сборник трудов ЛГУ. 1968. Вып. 2. С. 134–159.

48. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. Л.: Химия, 1971. 632 с.

49. О взаимодействии сульфата алюминия с целлюлозным волокном / В. Е. Гурьянов [и др.] // Исследования в области производства бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. М., 1975. № 10. С. 187–193.

50. Копылович М. Н., Радион Е. В. Гидроксокомплексобразование соединений алюминия в водных растворах // Координационная химия. 1997. Т. 22, № 2. С. 78–82.

51. Криворученко О. П., Буянов Р. А., Федотов М. А. Комплексобразование соединений алюминия в растворе // Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах: тез. докл. II Всесоюз. совещания. Л., 1975. С. 9.

52. Лепинь Л. К., Вайваде А. Я. Об основных солях алюминия // Журнал физической химии. 1953. Т. 27, вып. 2. С. 217–233.

53. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.

54. Cobb R. M., Sortwell S. T. The coordinate Role of Alum in the Sizing of Paper // TAPPI. 1955. No. 2. P. 49–65.

55. Sortwell S. T. Wet-end chemistry of the papermachine // Paper Technology. 1972. Vol. 13, no. 1. P. 41–48.

56. Benett R. W. Wet-end chemistry of the alumina ion in papermaking // Pap. Trade J. 1973. Vol. 157, no. 10. P. 54–55.

57. Фролов Ю. Г., Гродский А. С. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. М.: Химия, 1986. 186 с.

58. Воюцкий С. С., Панич Р. М. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии. М.: Химия, 1974. 224 с.

59. Chernaya N. V., Fleisher V. L., Bogdanovich N. I. Reduction of energy consumption of paper- and cardboard machines while production of glued paper and cardboard // Лесной журнал. 2019. № 5. С. 188–193.

60. Chernaya N. V., Fleisher V. L., Zholnerovich N. V. The creation and implementation of the resource-conserving technology of paper and paperboard sizing with hydro-dispersions of modified rosin in mode of hetero-adagulation of peptized particles // Applied ecology. Urban development. 2017. No. 2. P. 87–101.

61. Chernaya N. V., Zholnerovich N. V., Fleisher V. L. Sizing of paper with hydro-dispersions of modified rosin // XXI international symposium in the field of pulp, paper, packaging and graphics. Zlatibor, 2016. P. 39–43.

References

1. Osipov P. S. *Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva: v 3 t. Tom 2: Proizvodstvo bumagi i kartona. Ch. 2: Osnovnyye vidy i svoystva bumagi, kartona, fibry i drevesnykh plit* [Pulp and paper technology: in 3 vol. Vol. 2: Manufacture of paper and cardboard. Part 2: The main types and properties of paper, cardboard, fiber and wood-based panels]. St. Petersburg, Politekhnik Publ., 2006. 499 p. (In Russian).

2. Osipov P. S. *Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva: v 3 t. Tom 1: Syr'ye i proizvodstvo polufabrikatov* [Pulp and paper technology: in 3 vol. Vol. 1: Raw Materials and Production of Semi-Finished Products]. St. Petersburg, Politekhnik Publ., 2004. 316 p. (In Russian).

3. Kippkhan G. *Entsiklopediya po pechatnym sredstvam informatsii. Tekhnologiya i sposoby proizvodstva* [Encyclopedia of the print media. Technology and production methods]. Moscow, MGUP Publ., 2003. 1280 p. (In Russian).

4. Kozhevnikov S. Yu., Koverninskiy I. N. *Khimiya i tekhnologiya "SKIF" dlya bumagi* [Chemistry and technology "SKIF" for paper]. Imatra, Izdatel'stvo Saymenskogo universiteta prikladnykh nauk Publ., 2010. 91 p. (In Russian).

5. Krylatov Yu. A., Strakh A. K. *Polucheniye i osobennosti ispol'zovaniya prokleivayushchikh materialov na osnove kanfoli i yeye zameniteley* [Obtaining and features of the use of sizing materials based on rosin and its substitutes]. Moscow, NIITEKhim Publ., 1981. 53 p. (In Russian).

6. Mullina E. R., Mishurina O. A., Chuprova L. V., Ershova O. V. Influence of the chemical nature of sizing components on the hydrophilic and hydrophobic properties of cellulose materials. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya* [Modern problems of science and education], 2014, no. 6, p. 250. Available at: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=16572> (accessed 02.09.2022) (In Russian).

7. Ostrerov M. A., Kuryatnikov A. B., Kudryashova G. I. Factors determining the quality of paper passing through a printing press. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton* [Cellulose. Paper. Cardboard], 1993, no. 1, pp. 26–27 (In Russian).

8. Lamotkin A. I., Chernaya N. V., Komarov A. A., Strakh A. K., Novikov O. A., Pavlovich A. V. A method of obtaining a gum rosin composition for hydrophobization of paper and cardboard in a neutral environment. Patent BY 4847, 2002 (In Russian).

9. Ehrhardt S. M., Bottorff K. J. Glue composition for paper. Patent RU 2564817, 2015 (In Russian).

10. Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R., Latyshevich I. A., Gapankova E. I., Kozlov N. G. Preparation and application of maleic adducts based on turpentine. *Polimernyye materialy i tekhnologii* [Polymer materials and technologies], 2018, vol. 4, no. 1, pp. 75–81 (In Russian).

11. Chernaya N. V., Kolesnikov V. L., Zholnerovich N. V. *Tekhnologiya proizvodstva bumagi i kartona* [Technology for the production of paper and cardboard]. Minsk, BG TU Publ., 2013. 435 p. (In Russian).

12. Bicu I. Water soluble polymers from Diels-Alder adducts of abietic acid as paper additives. *Macromol. Mater. Eng.*, 2000, no. 280/281, pp. 47–53.

13. Hietaniemi M., Lilland M., Wanhatalo K., Koskimaki A. Strengthening agent, its use and method for improving the strength properties of paper. Patent RU 2690362, 2019 (In Russian).

14. Shabiev R. O., Smolin A. S., Kozhevnikov Yu. S., Koverninskiy I. N. Paper chemistry: investigation of the action of hardening and dehydrating additives. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2014, no. 4, pp. 263–270 (In Russian).

15. Ivanov S. N. *Tekhnologiya bumagi* [Paper Technology]. Moscow, Shkola bumagi Publ., 2006. 696 p. (In Russian).

16. Davison R. W. The sizing of paper. *TAPPI*, 1975, vol. 58, no. 3, pp. 48–57.

17. Blinushova O. I., Dulkin D. A., Koverninskiy I. N. Development of the theory of the mechanism of sizing test liner with alkyl ketene dimers. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2008, no. 1, pp. 131–138 (In Russian).

18. Alexander V. A. *Vliyaniye elektrokineticheskogo potentsiala voloknistoy massy na protsessy proizvodstva bumagi: obzor* [Influence of the electrokinetic potential of the fibrous mass on the processes of paper production: a review]. Moscow, VNIPIElesprom Publ., 1975. 19 p. (In Russian).

19. Kozhevnikov S. Yu., Koverninskiy I. N. Interfibrillar electrostatic connections in paper. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2012, no. 3, pp. 197–202 (In Russian).
20. Chernaya N. V. Conceptual development of the theory and technology of sizing paper and cardboard with hydrodispersions of modified rosin in the mode of heteroadagulation of peptized particles. *Polimernyye materialy i tekhnologii* [Polymeric materials and technologies], 2015, vol. 1, no. 1, pp. 76–90 (In Russian).
21. Shabiev R. O., Smolin A. S. *Analiz elektrokineticheskikh parametrov bumazhnoy massy* [Analysis of electrokinetic parameters of pulp]. St. Petersburg, SPbGTURP Publ., 2012. 80 p. (In Russian).
22. Krylatov Yu. A., Koverninskiy I. N. *Materialy dlya prokleyki bumagi i kartona* [Materials for sizing paper and cardboard]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1982. 84 p. (In Russian).
23. Abdulla M. M. Anti-inflammatory activity of heterocyclic systems using abietic acid as starting material. *Chemical Monthly*, 2008, vol. 139, pp. 697–705.
24. Dikuser E. A., Kozlov N. G., Zvereva T. D., Murashko V. L., Yuvchenko A. P., Bey M. P., Ol'khovik V. K. Functionalized nitrogen- and phosphorus-containing salts of cycloalkanecarboxylic and carbo-ranecarboxylic acids. *Russian Journal of General Chemistry*, 2005, vol. 75, no. 1, pp. 58–68.
25. Jiang Zh., Liu X., Han J. Isolation and characterization of abietic acid. *Advanced Materials Research*, 2014, vol. 887–888, pp. 551–556.
26. Alvarez-Manzaneda E. J., Chahboun R., Guardia J. J., Lachkar M., Dahdouh A., Lara A., Messouri I. New route to 15-hydroxydehydroabietic acid derivatives: application to the first synthesis of some bioactive abietane and nor-abietane type terpenoids. *Tetrahedron Letters*, 2006, vol. 47, no. 15, pp. 2577–2580.
27. Botham P. A., Lees D., Illing H. P., Malmfors T. On the skin sensitisation potential of rosin and oxidised rosin. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2008, no. 52, pp. 257–263.
28. Alvarez-Manzaneda E. J., Chahboun R., Bentaleb F., Alvarez E., Escobar M. A., Sad-Diki S., Cano M. J., Messouri I. Regioselective routes towards 14-hydroxyabietane diterpenes. A formal synthesis of immunosuppressant (–)-triptolide from (+)-abietic acid. *Tetrahedron Letters*, 2007, vol. 63, no. 45, pp. 11204–11212.
29. González M. A., Correa-Royero J., Agudelo L., Mesa A., Betancur-Galvis L. Synthesis and biological evaluation of abietic acid derivatives. *European Journal of Medical Chemistry*, 2009, vol. 44, pp. 2468–2472.
30. González M. A., Pérez-Guaita D., Correa-Royero J., Zapata B., Agudelo L., Mesa-Arango A., Betancur-Galvis L. Synthesis and biological evaluation of dehydroabietic acid derivatives. *European Journal of Medical Chemistry*, 2010, vol. 45, pp. 811–816.
31. Tanaka R., Tokuda H., Ezaki Y. Cancer chemopreventive activity of “rosin” constituents of *Pinus sp.* and their derivatives in two-stage mouse skin carcinogenesis test. *Phytomedicine*, 2008, vol. 15, pp. 985–992.
32. Osipov P. S. *Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva: v 3 t. Tom 3: Avtomatizatsiya, standartizatsiya, ekonomika i okhrana okruzhayushchey sredy v TSBP. Ch. 3: Nailuchshiy dostupnyy tekhnologii v tsellyulozno-bumazhnoy promyshlennosti* [Technology of pulp and paper production: in 3 vol. Vol. 3: Automation, standardization, economics and environmental protection in the pulp and paper industry. Part 3: The best available technology in the pulp and paper industry]. St. Petersburg, Politehnika Publ., 2012. 294 p. (In Russian).
33. Kozichi T. Chemicals for paper production. Present and future. *Kamipa gikyosi*, 1977, vol. 31, no. 8, pp. 529–537 (In Russian).
34. Laptanovich I. V. Production of rosin substitutes in Japan. *Lesokhimiya i podsochka* [Wood chemistry and tapping]. Moscow, 1979, pp. 12–13 (In Russian).
35. Afanas'eva V. V., Poluiko E. G., Lapin V. V., Volkov V. A. *Sinteticheskiye materialy dlya prokleyki bumagi* [Synthetic materials for paper sizing]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1983. 40 p. (In Russian).
36. Hovanskiy V. V., Dubovyy V. K., Keyzer P. M. *Primeneniye khimicheskikh vspomogatel'nykh veshchestv v proizvodstve bumagi i kartona* [Application of chemical auxiliary substances in production of paper and cardboard]. St. Petersburg, Politehnika Publ., 2013. 151 p. (In Russian).
37. Engelgard G., Granich K., Ritter K. *Prokleyka bumagi* [Paper sizing]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1975. 223 p. (In Russian).
38. Chernaya N. V. Peptidase Precipitation with Electrolytic Coagulation of Hydrodispersion of Modified Rosin. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series IV, Chemistry and Technology of Organic Substances, 2005, issue XIII, pp. 151–155 (In Russian).
39. Chernaya N. V. Technology for Peptization of Sediments Formed During Electrolyte Coagulation of Hydrodispersions of Modified Rosin. *Materialy. Tekhnologii. Instrumenty* [Materials. Technologies. Tooling], 2007, vol. 12, no. 1, pp. 106–112 (In Russian).
40. Casey J. Pulp and Paper. *Chemistry and Chemical Technology*, 1960, vol. 2, pp. 1078–1079.
41. Perekalsky N. P., Antonovich L. N., Kryukova Z. M. Paper sizing with alkyl ketene dimers. *Khimiya i tekhnologiya bumagi. sb. tr.* [Paper Chemistry and Technology]. Moscow, 1964, issue 12, pp. 224–231 (In Russian).

42. Barinov P. G., Zatekin N. A. Synthetic substitutes for rosin. *Bumazhnaya promyshlennost'* [Paper industry], 1968, no. 11, p. 9 (In Russian).
43. Gordeyko S. A., Chernaya N. V., Shishakov E. P. Reinforcement of Scrap Paper and Recycled Cardboard Sized in Acidic, Neutral and Weakly. *Lesnoy zhurnal* [Forest Journal], 2015, no. 5, pp. 165–173 (In Russian).
44. Andryukhova M. V., Fleisher V. L., Chernaya N. V. A new nitrogen-containing polymer with a hardening and hydrophobic effect on paper and cardboard. *Vestsi NAN Belarusi. Ser. khimichnykh nauk* [Bulletin of the National Academy of Sciences of Belarus], series chemistry science, 2019, vol. 55, no. 1, pp. 99–106 (In Russian).
45. Tsyurupa N. N. *Praktikum po kolloidnoy khimii* [Workshop on colloid chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1963. 184 p. (In Russian).
46. Kopylovich M. N., Radion E. V., Baev A. K. Distribution of different forms of aluminum (III) and copper (II) in solutions and the process scheme of heteronuclear hydroxocomplex formation. *Koordinatsionnaya khimiya* [Coordination Chemistry], 1995, vol. 21, no. 1, pp. 66–71 (In Russian).
47. Burkov K. A., Lilich L. S. Problems of modern chemistry of coordination compounds. Polymerization of hydroxocomplexes in aqueous solutions. *Sbornik trudov LGU* [Collection of works of Leningrad State University], 1968, issue 2, pp. 134–159 (In Russian).
48. Grinberg A. A. *Vvedeniye v khimiyu kompleksnykh soyedineniy* [Introduction to the chemistry of complex compounds]. Leningrad, Khimiya Publ., 1971. 632 p. (In Russian).
49. Guryanov V. E., Plyusnina T. A., Tikhomirova G. D., Baramboim N. L. On the interaction of aluminum sulfate with cellulose fiber. *Issledovaniya v oblasti proizvodstva bumagi: sbornik trudov TsNIIB* [Research in the field of paper production: collected works of TsNIIB], 1975, no. 10, pp. 187–193 (In Russian).
50. Kopylovich M. N., Radion E. V. Hydroxo complex formation of aluminum compounds in aqueous solutions. *Koordinatsionnaya khimiya* [Coordination Chemistry], 1997, vol. 22, no. 2, pp. 78–82 (In Russian).
51. Krivoruchenko O. P., Buyanov R. A., Fedotov M. A. Complex formation of aluminum compounds in solution. *Termodinamika i struktura gidroksokompleksov v rastvorakh: tezisy dokladov II Vsesoyuz. soveshchaniya* [Thermodynamics and Structure of Hydroxo Complexes in Solutions: Abstracts of the II All-Union Conference meeting]. Leningrad, 1975, p. 9 (In Russian).
52. Lepin L. K., Vayvade A. Ya. On the main salts of aluminum. *Zhurnal fizicheskoy khimii* [Journal of Physical Chemistry], 1953, vol. 27, issue 2, pp. 217–233 (In Russian).
53. Nazarenko V. A., Antonovich V. P., Nevskaya E. M. *Gidroliz ionov metallov v razbavlennykh rastvorakh* [Hydrolysis of metal ions in dilute solutions]. Moscow, Atomizdat Publ., 1979. 192 p. (In Russian).
54. Cobb R. M., Sortwell S. T. The coordinate Role of Alum in the Sizing of Paper. *TAPPI*, 1955, no. 2, pp. 49–65.
55. Sortwell S. T. Wet-end chemistry of the papermachine. *Paper Technology*, 1972, vol. 13, no. 1, pp. 41–48.
56. Benett R. W. Wet-end chemistry of the alumina ion in papermaking. *Pap. Trade J.*, 1973, vol. 157, no. 10, pp. 54–55.
57. Frolov Yu. G., Grodskiy A. S. *Laboratornyye raboty i zadachi po kolloidnoy khimii* [Laboratory work and problems in colloidal chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 186 p. (In Russian).
58. Voyutskiy S. S., Panich R. M. *Praktikum po kolloidnoy khimii i elektronnoy mikroskopii* [Workshop on colloid chemistry and electron microscopy]. Moscow, Khimiya Publ., 1974. 224 p. (In Russian).
59. Chernaya N. V., Fleisher V. L., Bogdanovich N. I. Reduction of energy consumption of paper- and cardboard machines while production of glued paper and cardboard. *Lesnoy zhurnal* [Forestry Journal], 2019, no. 5, pp. 188–193.
60. Chernaya N. V., Fleisher V. L., Zholnerovich N. V. The creation and implementation of the resource-conserving technology of paper and paperboard sizing with hydro-dispersions of modified rosin in mode of hetero-adagulation of peptized particles. *Applied ecology. Urban development*, 2017, no. 2, pp. 87–101.
61. Chernaya N. V., Zholnerovich N. V., Fleisher V. L. Sizing of paper with hydro-dispersions of modified rosin. *XXI international symposium in the field of pulp, paper, packaging and graphics*. Zlatibor, 2016, pp. 39–43.

Информация об авторах

Черная Наталья Викторовна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: chornaya@belstu.by

Шашок Жанна Станиславовна – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shashok@belstu.by

Усс Елена Петровна – кандидат технических наук, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: uss@belstu.by

Дашкевич Светлана Аркадьевна – стажер младшего научного сотрудника кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dashkevich@belstu.by

Мисюров Олег Александрович – аспирант кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: omisurov@mail.ru

Information about the authors

Chernaya Natal'ya Viktorovna – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chornaya@belstu.by

Shashok Zhanna Stanislavovna – DSc (Engineering), Associate Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shashok@belstu.by

Uss Elena Petrovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uss@belstu.by

Dashkevich Svetlana Arkad'yevna – Trainee Junior Researcher, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dashkevich@belstu.by

Misyurov Oleg Aleksandrovich – PhD student, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: omisurov@mail.ru

Поступила 11.10.2022

УДК 676.085.2

Н. В. Черная, Н. А. Герман, Т. В. Чернышева, О. А. Мисюров, С. А. Дашкевич
Белорусский государственный технологический университет

**СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ БУМАГИ
ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАЗРАБОТАННЫХ КАНИФОЛЬНЫХ ЭМУЛЬСИЙ
И ИМПОРТНЫХ АНАЛОГОВ**

Целью исследования является изучение влияния разработанных новых образцов канифольных эмульсий (КЭ) на бумагообразующие свойства проклеенных волокнистых суспензий в сравнении с прочностными характеристиками исходных (непроклеенных) образцов и образцов сравнения, содержащих известный аналог (канифольную эмульсию ТМ).

Установлено, что гидрофобность образцов бумаги и элементарных слоев картона, содержащих разработанные канифольные эмульсии (образцы 4–16 получены с использованием стабилизирующих веществ: ПАВ, латексная дисперсия, казеинат аммония в определенных концентрациях) в количестве $2 \leq R \leq 4\%$ от а. с. в., достигает высоких значений (15–25 г/м²). По сравнению с образцом ТМ разрушающее усилие в сухом состоянии и разрывная длина возрастают на 10–30 и 16–35% соответственно. По сравнению с первоначальной прочностью непроклеенных образцов бумаги и элементарных слоев картона разрушающее усилие в сухом состоянии приближается к исходным значениям (48 Н) для образцов 5 (45 Н) и 13 (47 Н); разрывная длина максимально приближается к исходным значениям (6100 м) и достигает 6040 м (образец 5) или превосходит 6210 м (образец 13).

Сопоставительный анализ результатов исследования свидетельствует о положительном влиянии разработанных канифольных эмульсий на бумагообразующие свойства проклеенных волокнистых суспензий, которые улучшились на 10–35%. При этом достигнута компенсация нежелательной потери прочности на 23–32%, сопровождающаяся при использовании известного аналога канифольной эмульсии ТМ.

Этот положительный эффект имеет важное практическое значение. Разработанная технология относится к ресурсосберегающей, поскольку исчезает необходимость специального использования упрочняющих веществ.

Ключевые слова: канифольная эмульсия, модифицирование, волокнистая суспензия, бумагообразующие свойства, разрывная длина.

Для цитирования: Черная Н. В., Герман Н. А., Чернышева Т. В., Мисюров О. А., Дашкевич С. А. Сравнение свойств образцов бумаги при использовании разработанных канифольных эмульсий и импортных аналогов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 1 (265). С. 55–61. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-6.

N. V. Chernaya, N. A. Herman, T. V. Chernysheva, O. A. Misyurov, S. A. Dashkevich
Belarusian State Technological University

**COMPARISON OF PROPERTIES OF PAPER SAMPLES
IN USE OF DEVELOPED ROSIN EMULSIONS
AND IMPORT ANALOGUES**

The aim of the study is to study the effect of the developed new samples of rosin emulsions on the paper-forming properties of sized fibrous suspensions in comparison with the strength characteristics of the original (non-glued) samples and reference samples containing a known analogue (TM rosin emulsion).

It has been established that the hydrophobicity of paper samples and elementary layers of cardboard containing the developed rosin emulsions (samples 4–16 were obtained using stabilizing agents: surfactant, latex dispersion, ammonium caseinate in certain concentrations) in an amount of $2 \leq R \leq 4\%$ of absolutely dry matter, reaches high values (15–25 g/m²). Compared to the TM sample, the breaking force in the dry state and the breaking length increase by 10–30 and 16–35%, respectively. Compared with the initial strength of unglued paper samples and elementary layers of cardboard, the breaking force in the dry state approaches the initial values (48 N) for samples 5 (45 N) and 13 (47 N); the breaking length is as close as possible to the initial values (6100 m) and reaches 6040 m (sample 5) or exceeds 6210 m (sample 13).

A comparative analysis of the results of the study indicates a positive effect of the developed rosin emulsions on the paper-forming properties of sized fibrous suspensions, which improved by 10–35%. At

the same time, compensation for the undesirable loss of strength by 23–32% was achieved, which is accompanied by the use of a well-known analogue of rosin emulsion TM.

This positive effect is of great practical importance. The developed technology belongs to resource-saving, since the need for special use of hardening agents disappears.

Keywords: rosin emulsion, modification, fibrous suspension, paper-forming properties, breaking length.

For citation: Chernaya N. V., Herman N. A., Chernysheva T. V., Misyurov O. A., Dashkevich S. A. Comparison of properties of paper samples in use of developed rosin emulsions and import analogues. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2023, no. 1 (265), pp. 55–61. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-6 (In Russian).

Введение. Бумагообразующие свойства проклеенных волокистых суспензий зависят от степени участия активных центров волокон (отрицательно заряженных гидроксильных групп) в образовании межволоконных связей. Их количество обуславливает прочность бумаги и картона [1–3].

Однако в процессе проклейки волокистых суспензий с использованием КЭ происходит частичное или полное «блокирование» активных центров волокон из-за электростатического их взаимодействия с положительно заряженными проклеивающими комплексами, которые подвергаются плавлению и спеканию при термообработке бумаги и картона на стадии их сушки. Поэтому при температуре 110–130°C на поверхности волокон образуется гидрофобная пленка. Сформированное из таких волокон полотно бумаги и картона приобретает гидрофобность, а значит, впитываемость при одностороннем смачивании их поверхности водой. Толщина гидрофобной пленки, ее однородность и равномерность распределения на поверхности волокон оказывают существенное влияние на межволоконные связи в структуре бумаги и картона и, следовательно, на прочностные показатели качества, к числу которых относятся разрушающее усилие в сухом состоянии и разрывная длина [4, 5].

Прочность клееных видов бумаги и картона, как правило, уступает их первоначальной прочности. Одной из основных причин считается присутствие в структуре бумаги и картона проклеивающих комплексов. Последние являются крупнодисперсными, разновеликими и разнотенциальными. Поэтому они не способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности волокон, что приводит к протеканию процесса проклейки волокистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) в режиме гомотоагуляции. Кроме того, используемые в настоящее время проклеивающие комплексы неравномерно блокируют (частично или полностью) активные отрицательно заряженные центры (гидроксильные группы) волокон, а их крупные размеры отдалают волокна друг от

друга. Следствием этого является сопровождающееся нежелательное снижение прочности бумаги и картона. Одной из основных причин отрицательного влияния процесса проклейки на прочность бумаги и картона считается отдаление волокон друг от друга, что препятствует образованию межволоконных связей [6–8].

Поэтому процессы проклейки и упрочнения являются конкурирующими. Об этом свидетельствуют показатели качества бумаги и картона – гидрофобность и прочность. Если гидрофобность повышается, то прочность, как правило, уменьшается. И, наоборот, снижение гидрофобности сопровождается повышением прочности бумаги и картона до первоначальных значений, характерных для непроклеенных (исходных) волокистых суспензий [9–13].

Отсутствие в научной и технической литературе информации о влиянии разработанных канифольных эмульсий на прочность бумаги и картона обуславливает актуальность настоящей работы с научной и практической точек зрения [14–17].

Цель исследования – изучить влияние разработанных образцов канифольных эмульсий на бумагообразующие свойства проклеенных волокистых суспензий и сравнить прочность образцов бумаги и элементарных слоев картона, полученных с их использованием, с прочностью исходных (непроклеенных) образцов и образцов сравнения, которые содержат известный импортный аналог (канифольную эмульсию TM).

Основная часть. Исследуемые образцы бумаги ((46 ± 1) г/м²) и элементарных слоев картона ((46 ± 1) г/м²) отличались составом за счет использования в бумажных массах различных канифольных эмульсий (образцов 4–16), стабилизированных следующими веществами при их концентрациях *C*, мас. %:

– *ПАВ*: образцы 13а (*C* = 1,0), 13 (*C* = 2,0), 4 (*C* = 3,0) и 16 (*C* = 4,0);

– *латексная дисперсия*: образцы 11 (*C* = 1,0), 15 (*C* = 1,5), 12 (*C* = 2,0) и 5 (*C* = 2,5);

– *казеинат аммония*: образцы 14 (*C* = 16,0) и 10 (*C* = 19,0).

Образцом сравнения являлась импортная канифольная эмульсия ТМ (без стабилизирующего вещества). Дополнительно были изготовлены образцы бумаги и элементарных слоев картона без использования канифольных эмульсий.

Гидрофобизирующие свойства разработанных КЭ сравнивали с гидрофобизирующими свойствами двух видов КЭ, в структуре смоляных кислот которых присутствовали различные модифицирующие вещества и отсутствовали стабилизирующие вещества:

1) с известным аналогом ТМ (образцом сравнения), содержащим модифицирующее вещество в виде моноэтилцеллозольмалеината;

2) с разработанной КЭ (образцом 12а), содержащей новое модифицирующее вещество в виде моноэфира малеинового ангидрида и высших жирных кислот фракции $C_{10}-C_{18}$ или $C_{12}-C_{14}$.

Содержание КЭ в проклеенных волокнистых суспензиях (R , % от абсолютно сухого волокна (а. с. в.)) составляло 2 и 4%.

Исходные (непроклеенные) образцы бумаги ($(46 \pm 1) \text{ г/м}^2$) и элементарные слои картона ($(46 \pm 1) \text{ г/м}^2$), в структуре которых отсутствуют КЭ ($R = 0\%$), не обладают гидрофобностью, поскольку впитываемость при одностороннем смачивании значительно превышает 70 г/м^2 и достигает 120 г/м^2 . При этом их прочность является достаточно высокой, так как разрушающее

усилие в сухом состоянии и разрывная длина составляют 48 Н и 6100 м соответственно.

Бумагообразующие свойства проклеенных волокнистых суспензий, полученных с использованием разработанных видов КЭ (образцы 4–16 содержали исследуемые стабилизирующие вещества), сравнивали с бумагообразующими свойствами КЭ, не содержащих стабилизирующих веществ.

Образцами сравнения являлись известный аналог ТМ и синтезированный новый образец 12а.

На рис. 1 и 2 представлены диаграммы изменения разрушающего усилия в сухом состоянии и разрывной длины соответственно для образцов бумаги ($(46 \pm 1) \text{ г/м}^2$) и элементарных слоев картона ($(46 \pm 1) \text{ г/м}^2$) в зависимости от вида разработанных КЭ и содержания их в проклеенных волокнистых суспензиях (R , % от а. с. в.), которое составляло 2 и 4%.

Установлено, что присутствие в проклеенной волокнистой суспензии образца сравнения ТМ в количестве $2 \leq R \leq 4\%$ от а. с. в. приводит к ухудшению (на 23–32%) первоначальной прочности бумаги и элементарных слоев картона следующим образом:

- разрушающее усилие в сухом состоянии уменьшается с 48 до 32–36 Н (на 23–25%);
- разрывная длина снижается с 6100 до 4150–4600 м (на 25–32%).

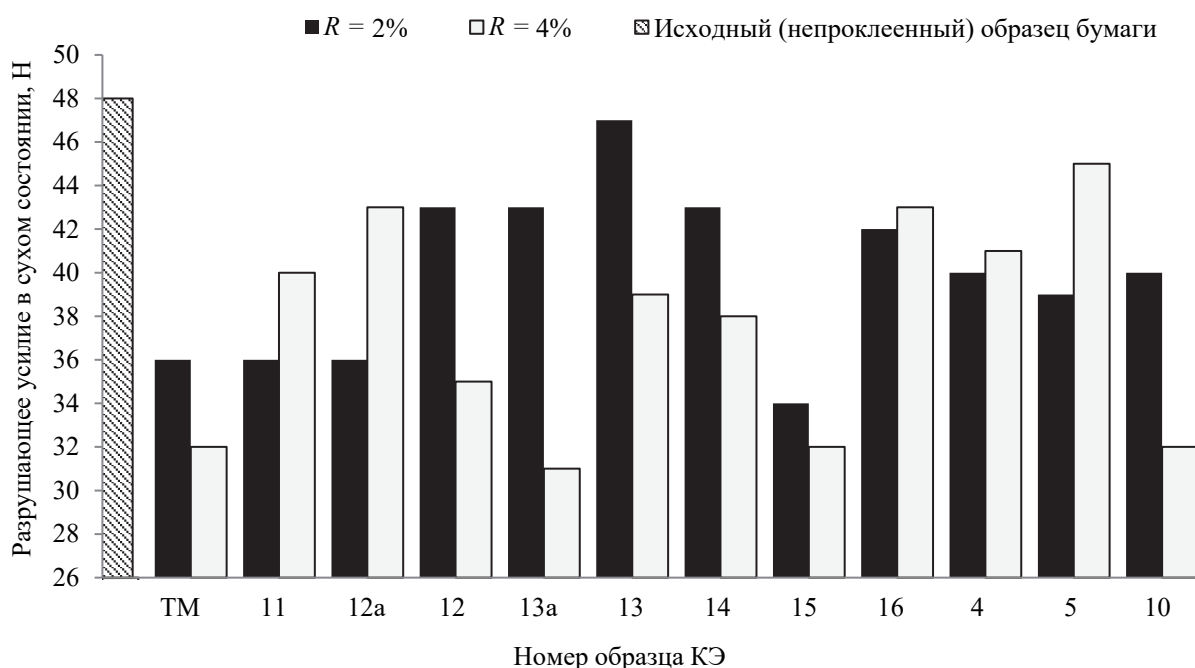


Рис. 1. Разрушающее усилие в сухом состоянии образцов бумаги ($(46 \pm 1) \text{ г/м}^2$) и элементарных слоев картона ($(46 \pm 1) \text{ г/м}^2$) при использовании существующего аналога ТМ и образцов синтезированных новых канифольных эмульсий (КЭ): ТМ – образец сравнения (без стабилизирующего вещества); 12а – синтезированный новый образец без стабилизирующего вещества; 4–16 – синтезированные новые образцы КЭ, отличающиеся видом и концентрацией стабилизирующего вещества

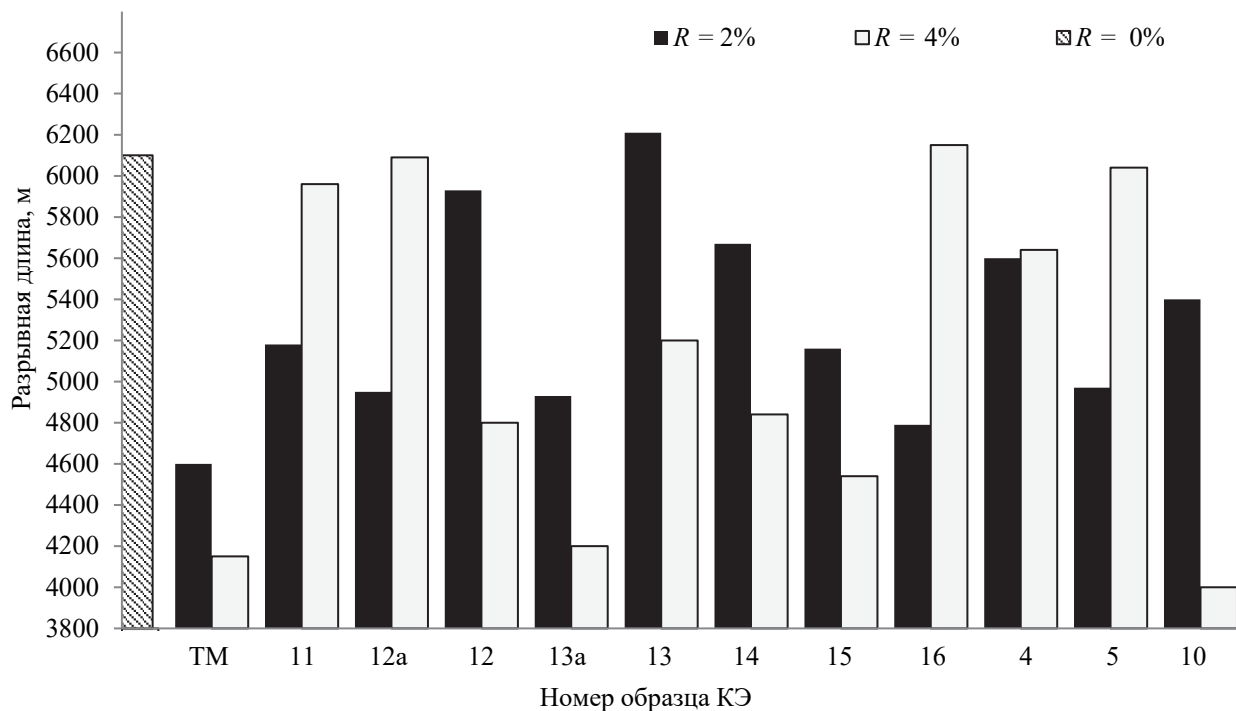


Рис. 2. Разрывная длина образцов бумаги ($(46 \pm 1) \text{ г/м}^2$) и элементарных слоев картона ($(46 \pm 1) \text{ г/м}^2$) при использовании существующего аналога ТМ и образцов синтезированных новых канифольных эмульсий (КЭ): ТМ – образец сравнения (без стабилизирующего вещества); 12а – синтезированный новый образец без стабилизирующего вещества; 4–16 – синтезированные новые образцы КЭ, отличающиеся видом и концентрацией стабилизирующего вещества

Получено, что *прочность* образцов бумаги и элементарных слоев картона, содержащих *разработанные КЭ* (образцы 4–16 получены с использованием исследуемых стабилизирующих веществ), которые присутствуют в проклеенной волокнистой суспензии в количестве $2 \leq R \leq 4\%$ от а. с. в., *увеличивается* следующим образом:

1) *по сравнению с образцом сравнения ТМ:*

- разрушающее усилие в сухом состоянии возрастает от 32–36 до 35–47 Н (на 10–30%);
- разрывная длина увеличивается от 4150–4600 до 4800–6210 м (на 16–35%);

2) *по сравнению с первоначальной прочностью* непроклеенных образцов бумаги и элементарных слоев картона:

- разрушающее усилие в сухом состоянии максимально приближается к исходным значениям (48 Н) и во многих случаях не только превышает 32–36 Н (характерно для образца сравнения ТМ) и увеличивается до 43 Н (прирост достигает 19–35%), но достигает 45 (образец 5) и 47 Н (образец 13);
- разрывная длина приближается к исходным значениям (6100 м) и во многих случаях не только превышает 5600 м, но и возрастает до первоначального уровня, достигая значений 6040 (образец 5) и 6210 м (образец 13);

3) *по сравнению с канифольной эмульсией* (образец 12а), полученной без использования

стабилизирующего вещества, присутствие стабилизирующего вещества в структуре частиц дисперсной фазы разработанных КЭ позволяет улучшить бумагообразующие свойства проклеенных волокнистых суспензий; об этом говорит дальнейшее увеличение прочности (на 5–10%) образцов бумаги и элементарных слоев картона за счет того, что:

- разрушающее усилие в сухом состоянии повышается на 5–7%;
- разрывная длина увеличивается на 6–10%.

Сопоставительный анализ результатов исследования, приведенных на рис. 1 и 2, свидетельствует о положительном влиянии разработанных КЭ на бумагообразующие свойства проклеенных волокнистых суспензий, так как прочность образцов бумаги и элементарных слоев картона максимально приближается к первоначальным значениям, характерным для непроклеенных образцов. Этот положительный эффект имеет важное практическое значение, поскольку исчезает необходимость специального использования упрочняющих веществ.

Заключение. Разработанные канифольные эмульсии (нейтральные и высокосмоляные) сохраняют бумагообразующие свойства проклеенных волокнистых суспензий, в то время как при применении известных аналогов они ухудшаются на 23–32%. При использовании новых канифольных

эмульсий, частицы дисперсной фазы которых содержат в своей структуре молекулы стабилизирующих веществ, установлены следующие преимущества по сравнению с известными аналогами:

1) новое модифицирующее вещество (моноэфир малеинового ангидрида и высших жирных спиртов фракции C_{10} – C_{18} или C_{12} – C_{14}), присутствующее в структуре смоляных кислот канифоли, в отличие от известного аналога (моноэтилцеллозольмалеината), способствует комплексному решению двух актуальных проблем:

– повышению эффективности процесса проклейки в 1,53–1,79 раза;

– увеличению бумагообразующих свойств проклеенных суспензий на 10–35%;

2) исследованные стабилизирующие вещества (латексная дисперсия, казеинат аммония и ПАВ) повышают не только агрегативную устойчивость разработанных канифольных эмульсий в 3,0–4,3 раза, но и дополнительно улучшают их гидрофобизирующие свойства на 4,0–25,4%; при этом они участвуют в процессах структурообразования при получении образцов клееных видов бумаги и картона, что способствует дальнейшему увеличению их прочности на 5–10%;

3) бумагообразующие свойства проклеенных волокнистых суспензий улучшаются на 8–12% при уменьшении содержания разработанных канифольных эмульсий от 4 до 2% от а. с. в., что способствует повышению качества бумаги и

картона и снижению их себестоимости (за счет экономии химических веществ);

4) процессы проклейки и упрочнения не противоречат, а, наоборот, дополняют друг друга и перестают быть конкурирующими; обнаруженный нами положительный эффект объясняется одновременным увеличением гидрофобности бумаги (картона) и максимальным сохранением их первоначальной прочности; поэтому исчезает необходимость дополнительного внесения упрочняющих веществ; с практической точки зрения это упрощает технологию получения высококачественных видов бумаги (картона) и способствует снижению себестоимости выпускаемой бумажной и картонной продукции;

5) разработанная технология применения новых канифольных эмульсий при получении клееных видов бумаги и картона позволяет повысить бумагообразующие свойства проклеенных волокнистых суспензий на 10–35%, что обеспечивает максимальное приближение их к первоначальному (исходному) уровню, характерному для непроклеенных волокнистых суспензий, и компенсацию нежелательной потери прочности на 23–32%, сопровождающейся при использовании известного аналога ТМ;

6) предлагаемая технология получения новых модифицированных канифольных продуктов и применение их в структуре бумаги и картона является ресурсосберегающей и импортозамещающей.

Список литературы

1. Фляте Д. М. Технология бумаги. М.: Лесная пром-сть, 1988. 440 с.
2. Черная Н. В., Ламоткин А. И. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах. Минск: БГТУ, 2003. 345 с.
3. Черная Н. В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона: монография. Минск: БГТУ, 2009. 394 с.
4. Хованский В. В., Дубовый В. К., Кейзер П. М. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона. СПб.: СПбГТУРП, 2013. 151 с.
5. Bicu I. Water soluble polymers from Diels-Alder adducts of abietic acid as paper additives // *Macromol. Mater. Eng.* 2000. No. 280/281. P. 47–53.
6. Шабиев Р. О., Смолин А. С. Анализ электрокинетических параметров бумажной массы. СПб.: СПбГТУРП, 2012. 80 с.
7. Кожевников С. Ю., Ковернинский И. Н. Межволоконные электростатические связи в бумаге // *Химия растительного сырья*. 2012. № 3. С. 197–202.
8. Черная Н. В. Концептуальное развитие теории и технологии проклейки бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц // *Полимерные материалы и технологии*. 2015. Т. 1, № 1. С. 76–90.
9. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / редкол.: П. С. Осипов [и др.]. СПб.: Политехника, 2006. Т. 2: Производство бумаги и картона. Ч. 2: Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит. 499 с.
10. Кожевников С. Ю., Ковернинский И. Н. Химия и технология «СКИФ» для бумаги. М.: МГУЛ, 2010. 91 с.
11. Kotitschke G. “Triple star” – The State of the Art and Most Efficient Production Line in the World for Woodfree Cjfted Papers. New York: Voith, 2002. 186 p.
12. Paper Testing and Process Optimization. URL: <http://new.abb.com/pulp-paper/abb-in-pulp-and-paper/products/lorentzen-wetpre-products.html> (date of access: 15.11.2022).

13. Eklund R. Die Vorgänge unter dem Schaber beim Glattachaber-Streichen // *Wochenblatt für Papierfabrikation*. 1978. No. 18. P. 709–714.

14. Повышение качества бумаги из макулатуры химическими функциональными веществами / А. А. Остапенко [и др.] // *Химия растительного сырья*. 2012. № 1. С. 187–190.

15. Мишурина О. А., Ершова О. А. Способы гидрофобизации и упрочнения композиционных целлюлозных материалов из вторичного сырья // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2016. № 10. С. 363–366.

16. Химия бумаги: исследование действия упрочняющих и обезвоживающих добавок / З. О. Шабиев [и др.] // *Химия растительного сырья*. 2014. № 4. С. 263–270.

17. Zholnerovich N. V., Nicolaychik I. V., Chernaya N. V. Influence of urea-formaldehyde oligomer composition on technical paper properties // *Proceedings of BSTU*. 2014. No. 4, Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology. P. 125–127.

References

1. Flyate D. M. *Tekhnologiya bumagi* [Paper technology]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1988. 440 p. (In Russian).

2. Chernaya N. V., Lamotkin A. I. *Prokleyka bumagi i kartona v kisloy i neytral'noy sredakh* [Sizing paper and cardboard in acidic and neutral media]. Minsk, BGTU Publ., 2003. 345 p. (In Russian).

3. Chernaya N. V. *Teoriya i tekhnologiya kleenykh vidov bumagi i kartona* [Theory and technology of glued types of paper and cardboard]. Minsk, BGTU Publ., 2009. 394 p. (In Russian).

4. Khovanskiy V. V., Dubovyy V. K., Keyzer P. M. *Primeneniye khimicheskikh vspomogatel'nykh veshchestv v proizvodstve bumagi i kartona* [Use of chemical excipients in the production of paper and cardboard]. St. Petersburg, SPbGTURP Publ., 2013. 151 p. (In Russian).

5. Bicu I. Water soluble polymers from Diels-Alder adducts of abietic acid as paper additives. *Macromol. Mater. Eng.*, 2000, no. 280/281, pp. 47–53.

6. Shabiev R. O., Smolin A. S. *Analiz elektrokineticheskikh parametrov bumazhnoy massy* [Analysis of electrokinetic parameters of paper mass]. St. Petersburg, SPbGTURP Publ., 2012. 80 p. (In Russian).

7. Kozhevnikov S. Yu., Koverninskiy I. N. Inter-Fiber electrostatic bonds in paper. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2012, no. 3, pp. 197–202 (In Russian).

8. Chernaya N. V. Conceptual development of the theory and technology of sizing paper and cardboard with hydrodispersions of modified rosin in the mode of heteroadagulation of peptized particles. *Polimernyye materialy i tekhnologii* [Polymer materials and technologies], 2015, vol. 1, no. 1, pp. 76–90 (In Russian).

9. Osipov P. S. *Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva: v 3 t. Tom 2: Proizvodstvo bumagi i kartona. Ch. 2: Osnovnyye vidy i svoystva bumagi, kartona, fibry i drevesnykh plit* [Pulp and paper technology: in 3 vol. Vol. 2: Manufacture of paper and cardboard. Part 2: The main types and properties of paper, cardboard, fiber and wood-based panels]. St. Petersburg, Politehnika Publ., 2006. 499 p. (In Russian).

10. Kozhevnikov S. Yu., Koverninskiy I. N. *Khimiya i tekhnologiya "SKIF" dlya bumagi* [Chemistry and technology "SKIF" for paper]. Moscow, MGUL Publ., 2010. 91 p. (In Russian).

11. Kotitschke G. "Triple star" – The State of the Art and Most Efficient Production Line in the World for Woodfree Papers Cjfted. New York, Voith, 2002. 186 p.

12. Paper Testing and Process Optimization. Available at: <http://new.abb.com/pulp-paper/abb-in-pulp-and-paper/products/lorentzen-wettre-products.html> (accessed 15.11.2022).

13. Eklund R. Die Vorgänge unter dem Schaber beim Glattachaber-Streichen. *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 1978, no. 18, pp. 709–714.

14. Ostapenko A. A., Moroz V. N., Barbash V. A., Kozhevnikov S. Yu., Dubovyy V. K., Koverninskiy I. N. Improving the quality of paper from waste paper with chemical functional substances. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2012, no. 1, pp. 187–190 (In Russian).

15. Mishurina O. A., Ershova O. A. Methods of hydrophobization and hardening of composite cellulose materials from secondary raw materials. *Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy* [International Journal of Applied and Fundamental Research], 2016, no. 10, pp. 363–366 (In Russian).

16. Shabiev Z. O., Smolin A. S., Kozhevnikov Yu. S., Koverninskiy I. N. Paper chemistry: investigation of the hardening and dehydrating additives action. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2014, no. 4, pp. 263–270 (In Russian).

17. Zholnerovich N. V., Nicolaychik I. V., Chernaya N. V. Influence of urea-formaldehyde oligomer composition on technical properties of paper. *Proceedings of BSTU*, 2014, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 125–127.

Информация об авторах

Черная Наталья Викторовна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: chornaya@belstu.by

Герман Наталия Александровна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: natalka_wow@mail.ru

Чернышева Тамара Владимировна – старший научный сотрудник кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: chernysheva@belstu.by

Мисюров Олег Александрович – аспирант кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: omisurov@mail.ru

Дашкевич Светлана Аркадьевна – стажер младшего научного сотрудника кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dashkevich@belstu.by

Information about the authors

Chernaya Natal'ya Viktorovna – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chornaya@belstu.by

Herman Natalia Aleksandrovna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: natalka_wow@mail.ru

Chernysheva Tamara Vladimirovna – Senior Researcher, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chernysheva@belstu.by

Misyurov Oleg Aleksandrovich – PhD student, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: omisurov@mail.ru

Dashkevich Svetlana Arkad'yevna – Trainee Junior Researcher, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dashkevich@belstu.by

Поступила 15.11.2022

УДК 676.085.2

Н. В. Черная, Н. А. Герман, Т. В. Чернышева, О. А. Мисюров, С. А. Дашкевич
Белорусский государственный технологический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОФОБИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ РАЗРАБОТАННЫХ КАНИФОЛЬНЫХ ЭМУЛЬСИЙ НА БУМАГУ И КАРТОН

Статья посвящена изучению способов повышения гидрофобности бумаги и картона за счет улучшения гидрофобизирующих свойств новых канифольных эмульсий (КЭ), полученных на основе канифольных модифицированных продуктов. Новые высокосмоляные и нейтральные канифольные эмульсии отличаются структурой частиц дисперсной фазы за счет использования в КЭ стабилизирующих веществ различной природы: крахмала модифицированного МК-1, ПАВ, латексной дисперсии, казеината аммония. Исследования проводились в сравнении с известными аналогами, не содержащими стабилизирующего вещества.

Химическая природа и концентрация стабилизирующего вещества оказывают существенное влияние на агрегативную устойчивость и стабильность канифольных эмульсий. Эффективность действия исследуемых стабилизаторов соответствует упорядоченной последовательности: казеинат аммония > ПАВ > латексная дисперсия > крахмал модифицированный.

Высокой агрегативной устойчивостью обладают канифольные эмульсии, когда в качестве стабилизирующих веществ используют следующие соединения: ПАВ – образцы 13а ($C = 1,0$ мас. %), 13 ($C = 2,0$ мас. %) и 4 ($C = 3,0$ мас. %); латексную дисперсию – образцы 11 ($C = 1,0$ мас. %) и 15 ($C = 1,5$ мас. %); казеинат аммония – образцы 14 ($C = 16,0$ мас. %) и 10 ($C = 19,0$ мас. %). Сопоставительный анализ результатов исследования свидетельствует о повышении гидрофобизирующих свойств в сравнении с известными аналогами на 4,0–25,4% в зависимости от природы и концентрации стабилизирующего вещества.

Установлено, что эффективность гидрофобизирующего действия новых канифольных эмульсий зависит не только от структуры частиц дисперсной фазы, но и от ее содержания в проклеенных волокнистых суспензиях, оптимальной концентрацией которых является $R = 2\%$ от а. с. в.

Ключевые слова: канифольная эмульсия, смоляные кислоты, модифицирование, нейтрализация, стабилизация, дисперсная система, гидрофобизирующие свойства.

Для цитирования: Черная Н. В., Герман Н. А., Чернышева Т. В., Мисюров О. А., Дашкевич С. А. Исследование гидрофобизирующего действия разработанных канифольных эмульсий на бумагу и картон // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 1 (265). С. 62–70. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-7.

N. V. Chernaya, N. A. Herman, T. V. Chernysheva, O. A. Misyurov, S. A. Dashkevich
Belarusian State Technological University

STUDY OF THE HYDROPHOBIZING ACTION OF THE DEVELOPED ROSIN EMULSIONS ON PAPER AND CARDBOARD

The article is devoted to the study of ways to increase the hydrophobicity of paper and cardboard by improving the hydrophobic properties of new rosin emulsions (CE), obtained on the basis of modified rosin products. New high-resin and neutral rosin emulsions differ in the structure of particles of the dispersed phase due to the use of stabilizing substances of various nature in CE: modified starch МК-1, surfactant, latex dispersion, ammonium caseinate. The studies were carried out in comparison with known analogues that do not contain a stabilizing agent.

The chemical nature and concentration of the stabilizing agent have a significant impact on the aggregative stability and stability of rosin emulsions. The effectiveness of the studied stabilizers corresponds to the ordered sequence: ammonium caseinate > surfactant > latex dispersion > modified starch.

Rosin emulsions have high aggregative stability when the following compounds are used as stabilizing agents: surfactants – samples 13a ($C = 1.0$ wt. %), 13 ($C = 2.0$ wt. %) and 4 ($C = 3.0$ wt. %); latex dispersion – samples 11 ($C = 1.0$ wt. %) and 15 ($C = 1.5$ wt. %); ammonium caseinate – samples 14 ($C = 16.0$ wt. %) and 10 ($C = 19.0$ wt. %). It has been established that the effectiveness of the hydrophobic action of new rosin emulsions depends not only on the structure of the particles of the dispersed phase, but also on its content in sized fibrous suspensions, the optimal concentration of which is $R = 2\%$ absolutely dry matter.

A comparative analysis of the results of the study indicates an increase in water-repellent properties in comparison with known analogues by 4.0–25.4%, depending on the nature and concentration of the stabilizing substance.

Keywords: rosin emulsion, resin acids, modification, neutralization, stabilization, dispersion system, water-repellent properties.

For citation: Chernaya N. V., Herman N. A., Chernysheva T. V., Misyurov O. A., Dashkevich S. A. Study of the hydrophobizing action of the developed rosin emulsions on paper and cardboard. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2023, no. 1 (265), pp. 62–70. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-7 (In Russian).

Введение. Современная тенденция развития целлюлозно-бумажной промышленности в Республике Беларусь и за рубежом характеризуется постоянным наращиванием объемов производства высококачественных видов бумажной и картонной продукции, отличающихся свойствами и областью применения. Крупнотоннажными потребителями выпускаемой продукции являются полиграфическая, фармацевтическая, пищевая, мебельная, строительная и другие отрасли промышленности.

Особую актуальность приобретают высококачественные виды бумаги и картона, обладающие улучшенной гидрофобностью. Для их получения необходимо использовать проклеивающие вещества на канифольной основе (получают на основе модифицированных видов канифоли) и синтетические эмульсии (производят на основе димеров алкилкетенов) [1, 2].

Однако на протяжении последних 15 лет синтетические эмульсии импортного производства (в виде эмульсий АКД различного состава, имеющие торговые марки Flousize-200, Fenno-size KD 225 UP, АКД-KV-150 HP и др.) полностью вытеснили модифицированные виды талловой и живичной канифоли марок ТМ и ЖМ соответственно. Следует отметить, что существенным недостатком синтетических эмульсий является их избирательная способность к проклейке волокнистых суспензий; их эффективность проявляется преимущественно в целлюлозных суспензиях, в то время как для других видов волокнистых полуфабрикатов их применение является менее эффективным или совсем неэффективным [3–7].

На кафедре химической переработки древесины БГТУ продолжается активное развитие научной школы в области лесохимии по направлению получения высокоэффективных проклеивающих веществ на канифольной основе, являющихся в отличие от синтетических универсальными, поскольку они способны проявлять высокую эффективность при проклейке различных видов волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) в кислой (рН 4,8–5,2) и нейтральной (рН 6,5–7,2) средах.

В настоящее время значительно возрос научный и практический интерес к модифицированным видам талловой канифоли. Приготовленные на их основе канифольные эмульсии

(нейтральные и высокосмоляные) в отличие от синтетических (импортных) являются эффективными при использовании их в различных видах волокнистых суспензий, содержащих волокна целлюлозы, полуцеллюлозы, макулатуры, термомеханической массы (ТММ), беленой химико-термомеханической массы (БХТММ) и т. д. Важно отметить, что канифольные эмульсии обладают уникальным свойством – универсальностью, поскольку они являются эффективными в различных видах волокнистых суспензий, полученных из первичных и вторичных полуфабрикатов, в то время как синтетические эмульсии обладают повышенной избирательностью и являются эффективными только в целлюлозных (первичных) суспензиях [8–13].

Эффективность применения канифольных эмульсий в технологии бумаги и картона традиционно оценивают по показателю «впитываемость при одностороннем смачивании» (ВПИТ). Этот показатель характеризует степень гидрофобности бумаги и картона. Впитываемость может быть высокой, средней и низкой или отсутствовать. Клееные и неклееные виды бумаги и картона отличаются гидрофобностью (ВПИТ) [14–16].

Степень гидрофобности бумаги и картона характеризуют по показателю ВПИТ следующим образом:

- высокая (ВПИТ ≤ 30 г/м²) для *сильноклееных* видов бумаги и картона;
- средняя ($30 \leq$ ВПИТ ≤ 50 г/м²) для *среднеклееных* видов бумаги и картона;
- низкая ($50 \leq$ ВПИТ ≤ 70 г/м²) для *слабоклееных* видов бумаги и картона;
- отсутствует (ВПИТ ≥ 70 г/м²) для *неклееных* видов бумаги и картона.

Для высококачественных видов бумаги и картона впитываемость при одностороннем смачивании должна быть минимальной и, следовательно, значение этого показателя не должно превышать 30 г/м² (ВПИТ ≤ 30 г/м²).

Для средне- или слабоклееных видов бумаги и картона впитываемость при одностороннем смачивании превышает 30 г/м² и находится в следующих диапазонах 30–50 и 50–70 г/м² соответственно.

Для неклееных видов бумаги и картона ВПИТ ≥ 70 г/м² и достигает 120 г/м² и более.

Впитываемость при одностороннем смачивании (ВПИТ) зависит от многих технологических факторов, среди которых наиболее важными, по нашему мнению, являются:

1) структура частиц дисперсной фазы канифольной эмульсии (КЭ);

2) гидрофобизирующие свойства частиц дисперсной фазы КЭ (дисперсность, электрокинетический потенциал, способность к коагуляции и пептизации, характер распределения и прочность фиксации на поверхности волокон);

3) содержание КЭ в проклеенных волокнистых суспензиях (R , % от а. с. в.).

Нерешенной научной проблемой является смещение процесса проклейки волокнистых суспензий из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции при одновременном максимальном сохранении первоначальной прочности бумаги и картона. При этом конкурирующие процессы проклейки и упрочнения не должны препятствовать одновременному улучшению комплекса основных показателей качества бумаги и картона, объединенных в блок «гидрофобность – прочность».

Нерешенной технической проблемой является снижение размеров частиц дисперсной фазы канифольных эмульсий и повышение их электрокинетического потенциала, а также уменьшение степени агрегирования коагулюмов и повышение дисперсности образовавшихся проклеивающих комплексов.

Отсутствие в научной и технической литературе информации о способах повышения гидрофобности бумаги и картона за счет улучшения гидрофобизирующих свойств канифольных эмульсий обуславливает актуальность настоящих исследований с научной и практической точек зрения.

Цель исследования – изучить гидрофобизирующее действие разработанных канифольных эмульсий на образцы бумаги и картона и сравнить их эффективность с известными аналогами.

Основная часть. В лабораторных условиях кафедры химической переработки древесины БГТУ изготовлены образцы бумаги ($(46 \pm 1) \text{ г/м}^2$) и элементарные слои картона ($(46 \pm 1) \text{ г/м}^2$), которые отличаются видом присутствующих в их структуре канифольных эмульсий. Их содержание в волокнистых суспензиях составляло 2 и 4% от а. с. в. В качестве волокнистого полуфабриката использовали целлюлозу сульфатную беленую хвойную, выпускаемую на единственном предприятии Республики Беларусь (ОАО «Светлогорский ЦКК»). Ее применение на отечественных предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности обеспечивает решение одной из актуальных проблем – импортозамещение.

Для исследования выбраны образцы канифольных эмульсий с высокими физико-химическими свойствами. Они содержали частицы дисперсной фазы, для получения которых использованы следующие исследуемые стабилизирующие вещества:

– ПАВ (образцы 13а, 13, 4 и 16);

– латексная дисперсия (образцы 11, 15, 12, 5);

– казеинат аммония (образцы 14 и 10);

– крахмал модифицированный МК-1 (образцы 18, 19 и 21).

Основные физико-химические свойства образцов исходных разработанных пастообразных высокосмоляных модифицированных продуктов и полученных на их основе канифольных эмульсий в зависимости от природы и концентрации (C , мас. %) стабилизирующего вещества представлены в таблице.

Из таблицы видно, что стабилизирующее действие крахмала модифицированного МК-1 уступает стабилизирующему действию ПАВ, латексной дисперсии и казеината аммония. Об этом свидетельствует агрегативная устойчивость канифольных эмульсий. Агрегативная устойчивость КЭ является высокой, когда сохраняется первоначальная ее дисперсность в течение 30 сут, средней (не менее 7 сут) и низкой (не менее 1 сут) или вообще отсутствует (не более 2–3 ч).

Высокой агрегативной устойчивостью обладают КЭ, когда в качестве стабилизирующих веществ используют следующие соединения:

1) ПАВ – образцы 13а ($C = 1,0$ мас. %), 13 ($C = 2,0$ мас. %) и 4 ($C = 3,0$ мас. %);

2) латексную дисперсию – образцы 11 ($C = 1,0$ мас. %) и 15 ($C = 1,5$ мас. %);

3) казеинат аммония – образцы 14 ($C = 16,0$ мас. %) и 10 ($C = 19,0$ мас. %).

Средней агрегативной устойчивостью обладают КЭ, когда в качестве стабилизирующих веществ используют следующие соединения:

– ПАВ – образец 16 ($C = 4,0$ мас. %);

– латексную дисперсию – образцы 12 ($C = 2,0$ мас. %) и 5 ($C = 2,5$ мас. %);

– крахмал модифицированный – образец 18 ($C = 2,0$ мас. %).

Во всех остальных случаях для канифольных эмульсий, частицы дисперсной фазы которых стабилизированы крахмалом модифицированным МК-1, характерна низкая агрегативная устойчивость (образец 19) или она отсутствует (образец 21). Этот факт является отрицательным, поскольку сдерживает применение КЭ при получении бумаги и картона в производственных условиях.

Поэтому гидрофобизирующее действие разработанных КЭ определяли для тех дисперсных систем, которые обладают высокой и средней агрегативной устойчивостью.

Физико-химические свойства разработанных высокосмоляных модифицированных продуктов и агрегативная устойчивость полученных на их основе канифольных эмульсий (КЭ) в зависимости от природы и концентрации стабилизирующего вещества

Номер образца КЭ	Высокосмоляной модифицированный канифольный продукт				Канифольная эмульсия	
	Стабилизирующее вещество		Физико-химические свойства			
	Природа	C, мас. %	Содержание сухого вещества, %	C _{своб.} , %	Кислотное число, мг КОН/г	Агрегативная устойчивость*
Образец 13а	ПАВ	1,0	48,6	34,7	151,0	Высокая
Образец 13		2,0	44,9	33,2	152,4	
Образец 4		3,0	55,4	28,5	148,3	
Образец 16		4,0	62,7	36,6	152,6	Средняя
Образец 11	Латексная дисперсия	1,0	63,8	30,0	145,8	Высокая
Образец 15		1,5	66,0	31,8	153,3	
Образец 12		2,0	64,2	29,5	150,7	Средняя
Образец 5		2,5	65,8	25,1	150,9	
Образец 14	Казеинат аммония	16,0	49,6	38,0	156,0	Высокая
Образец 10		19,0	50,4	38,4	150,6	
Образец 18	Крахмал модифицированный МК-1	2,0	51,0	33,1	152,7	Средняя
Образец 19		3,0	51,8	26,2	149,4	Низкая
Образец 21		4,0	49,4	28,7	148,5	Отсутствует

* Агрегативная устойчивость КЭ является высокой, когда сохраняется первоначальная ее дисперсность в течение 30 сут, либо средней (не менее 7 сут) и низкой (не менее 1 сут) или отсутствует (не более 2–3 ч).

На рисунке приведены зависимости, демонстрирующие гидрофобизирующее действие на бумагу ($(46 \pm 1) \text{ г/м}^2$) и элементарные слои картона ($(46 \pm 1) \text{ г/м}^2$) известной эмульсии ТМ (образец сравнения) и образцов синтезированных новых видов канифольных эмульсий, отличающихся структурой частиц дисперсной фазы за

счет изменения вида и концентрации исследуемых стабилизирующих веществ.

Установлено, что стабилизирующие вещества по своей эффективности располагаются в следующей последовательности: казеинат аммония > ПАВ > латексная дисперсия > крахмал модифицированный МК-1.



Впитываемость при одностороннем смачивании образцов бумаги ($(46 \pm 1) \text{ г/м}^2$) и элементарных слоев картона ($(46 \pm 1) \text{ г/м}^2$) при использовании существующего аналога ТМ и образцов синтезированных новых канифольных эмульсий (КЭ): ТМ – образец сравнения (без стабилизирующего вещества); 12а – синтезированный новый образец без стабилизирующего вещества; 4–16 – синтезированные новые образцы КЭ, отличающиеся видом и концентрацией стабилизирующего вещества

Из рисунка видно, что разработанные новые высокосмоляные и нейтральные канифольные эмульсии, отличающиеся структурой частиц дисперсной фазы за счет использования исследуемых стабилизирующих веществ (образцы 4–16), по сравнению с известным аналогом ТМ (не содержит стабилизирующего вещества) обладают не только неограниченной смешиваемостью с водой и повышенной агрегативной устойчивостью, но и улучшенными гидрофобизирующими свойствами.

Канифольные эмульсии, не содержащие стабилизирующие вещества. К таким канифольным эмульсиям относятся образец сравнения ТМ и разработанный образец 12а.

Использование образца сравнения ТМ (без стабилизирующего вещества) в количествах 2 и 4% от а. с. в. не позволяет придать образцам бумаги и элементарным слоям картона впитываемость при одностороннем смачивании в пределах 40 и 35 г/м² соответственно. Это свидетельствует о средних гидрофобизирующих свойствах образца сравнения ТМ. Поэтому применение известного аналога (образца сравнения ТМ) позволяет получать бумагу и картон, относящиеся к категории среднеклееных ($30 \leq \text{ВПИТ} \leq 50 \text{ г/м}^2$), а не сильноклееных ($\text{ВПИТ} \leq 30 \text{ г/м}^2$).

Установлено, что замена образца сравнения ТМ на разработанную КЭ (образец 12а) позволяет улучшить гидрофобность бумаги и картона в 1,49–1,54 раза. Об этом свидетельствует снижение ВПИТ от 40,0 до 26,8 г/м² (в 1,49 раза) при $R = 2\%$ от а. с. в. и от 35 до 22,8 г/м² (в 1,54 раза) при $R = 4\%$ от а. с. в.

Получено, что повышение R от 2 до 4% от а. с. в. (в 2 раза) способствует дополнительному увеличению ВПИТ от 1,49 до 1,54 раза, т. е. в 0,6 раза. Этот прирост гидрофобности бумаги и элементарных слоев картона является незначительным. Поэтому достаточным содержанием КЭ в проклеенных волокнистых суспензиях можно считать $R = 2\%$ от а. с. в., поскольку повышение R в 2 раза сопровождается нежелательным ростом материальных затрат на получение бумаги и картона и, соответственно, увеличением их себестоимости.

Следовательно, модифицирование смоляных кислот канифоли по разработанной технологии (предлагается применять моноэфиры малеинового ангидрида и высших жирных спиртов (ВЖС) одной из двух видов фракций (C_{10} – C_{18} или C_{12} – C_{14}) в отличие от существующей технологии (применяют моноэтилцеллозольмалеинат) позволяет улучшить гидрофобизирующие свойства канифольных эмульсий в 1,49–1,54 раза. Достоинством разработанных КЭ (нейтральных и высокосмоляных) от известных аналогов

является возможность смещения процесса проклейки волокнистых суспензий из кислой среды (рН 4,8–5,2) в более рациональные – нейтральную (рН 6,5–7,2) и слабощелочную (рН 7,3–7,5). Однако разработанные канифольные эмульсии (в особенности высокосмоляные) обладают средней агрегативной устойчивостью из-за отсутствия в структуре частиц дисперсной фазы стабилизирующих веществ; этот недостаток может вызывать определенные технологические трудности при их использовании в производственных условиях. Поэтому необходимость применения стабилизирующих веществ в структуре частиц дисперсной фазы разработанных КЭ является очевидной.

Канифольные эмульсии, содержащие стабилизирующие вещества. К таким канифольным эмульсиям, как видно из таблицы, относятся разработанные образцы 4–16, обладающие высокой и средней агрегативной устойчивостью. По этому свойству их целесообразно использовать в технологии бумаги и картона.

В качестве образцов сравнения выбрали КЭ, не содержащие стабилизирующие вещества. К их числу относятся известный аналог ТМ и разработанная КЭ (образец 12а).

Частицы дисперсной фазы КЭ (образцы 4–16) отличались структурой за счет использования стабилизирующих веществ при их концентрации C , мас. %:

- 1) ПАВ – образцы 13а ($C = 1,0$), 13 ($C = 2,0$), 4 ($C = 3,0$) и 16 ($C = 4,0$);
- 2) латексная дисперсия – образцы 11 ($C = 1,0$), 15 ($C = 1,5$), 12 ($C = 2,0$) и 5 ($C = 2,5$);
- 3) казеинат аммония – образцы 14 ($C = 16,0$) и 10 ($C = 19,0$).

Из рисунка видно, что новые канифольные эмульсии (образцы 4–16), содержащие стабилизирующие вещества, в отличие от КЭ, полученных без использования стабилизирующих веществ (известного аналога ТМ ($35,0 \leq \text{ВПИТ} \leq 40,0 \text{ г/м}^2$) и разработанного образца 12а ($22,8 \leq \text{ВПИТ} \leq 26,8 \text{ г/м}^2$)), обладают улучшенными гидрофобизирующими свойствами.

Установлено, что присутствие стабилизирующих веществ в структуре частиц дисперсной фазы КЭ в необходимом количестве C_n , мас. %, способствует не только повышению агрегативной устойчивости дисперсных систем, но и улучшению их гидрофобизирующего действия на бумагу и картон. Исследование проведено при содержании КЭ (R , % от а. с. в.) в проклеенных волокнистых суспензиях, равном 2 и 4% от а. с. в.

Выявлены следующие особенности применения в структуре частиц дисперсной фазы КЭ стабилизирующих веществ при их концентрации C , мас. %:

1) при использовании ПАВ ($1,0 \leq C \leq 4,0$ мас. %):

– увеличение концентрации ПАВ от 2,0 до 4,0 мас. % приводит к нежелательному повышению ВПИТ от 22,2–26,2 ($C = 1,0$ мас. %) до 23,6–33,2 ($C = 2,0$ мас. %), 20,0–37,2 ($C = 3,0$ мас. %) и 22,0–37,5 г/м² ($C = 4,0$ мас. %); образцы бумаги и картона относятся к категории среднечлееных ($30 \leq \text{ВПИТ} \leq 50$ г/м²) при $C > 1,0$ мас. % и $2 \leq R \leq 4\%$ от а. с. в.;

– гидрофобность образцов бумаги и картона является высокой (ВПИТ не превышает 26,2 г/м²) в том случае, когда, во-первых, в структуре частиц дисперсной фазы КЭ присутствует ПАВ с концентрацией $C = 1,0$ мас. % и, во-вторых, в проклеенной волокнистой суспензии имеется КЭ в количестве $R = 2\%$ от а. с. в.; присутствие ПАВ способствует дополнительному улучшению гидрофобизирующих свойств КЭ от 49–54 до 53–59%, что объясняет уменьшение ВПИТ на 4,0–5,5% (от 22,8–26,8 г/м² при $C = 0$ до 22,2–26,2 г/м² при $C = 1,0$ мас. %); образцы бумаги и картона относятся к категории сильноклееных (ВПИТ ≤ 30 г/м²);

– увеличение содержания КЭ в проклеенных волокнистых суспензиях от 2 до 4% от а. с. в. (в 2 раза) приводит к незначительному улучшению гидрофобности бумаги и картона за счет снижения ВПИТ в среднем на 1,4–2,2 г/м² (на 8,5–9,6%); однако с экономической точки зрения этот способ улучшения качества бумаги и картона является нецелесообразным из-за повышения себестоимости выпускаемой продукции;

– необходимая концентрация ПАВ, выполняющего роль стабилизирующего вещества, составляет $C_n = 1,0$ мас. %;

– предпочтительное содержание КЭ в проклеенной волокнистой суспензии составляет $C_n = 2,0\%$ от а. с. в.;

– образцы бумаги и картона обладают высокой гидрофобностью (ВПИТ ≤ 30 г/м²) при $C_n = 1,0$ мас. % и $C_n = 2,0\%$ от а. с. в., поэтому они являются сильноклееными и относятся к категории высококачественных, что имеет важное практическое значение;

2) при использовании латексной дисперсии ($1,0 \leq C \leq 2,5$ мас. %):

– увеличение концентрации латексной дисперсии от 1,0 до 2,5 мас. % приводит к изменению ВПИТ образцов бумаги и элементарных слоев картона; эти изменения зависят от содержания в проклеенной волокнистой суспензии КЭ (R , % от а. с. в.) следующим образом:

а) при $R = 2\%$ от а. с. в. значения ВПИТ сначала уменьшаются от 29,5 ($C = 1,0$ мас. %) до 23,9 г/м² ($C = 1,0$ мас. %), а затем повышаются до 35,8 ($C = 2,0$ мас. %) и 50,5 г/м² ($C = 2,5$ мас. %); эти данные свидетельствуют о том, что образцы бумаги и элементарных слоев картона

сначала обладают высокой гидрофобностью и относятся к категории сильноклееных (ВПИТ ≤ 30 г/м²), а затем гидрофобность ухудшается и они становятся среднечлееными ($30 \leq \text{ВПИТ} \leq 50$ г/м²);

б) при $R = 4\%$ от а. с. в., когда происходит постепенное повышение C от 1,0 до 2,5 мас. %, значения ВПИТ практически не изменяются и находятся в узком диапазоне (18,8–21,4 г/м²); это можно объяснить повышенным содержанием КЭ в проклеенной волокнистой суспензии; образцы бумаги и элементарных слоев картона обладают высокой гидрофобностью и относятся к категории сильноклееных (ВПИТ ≤ 30 г/м²);

– гидрофобность образцов бумаги и картона является высокой ($23,9 \leq \text{ВПИТ} \leq 29,5$ г/м²) в том случае, когда, во-первых, концентрация стабилизирующего вещества в КЭ находится в диапазоне $1,0 \leq C \leq 1,5$ мас. % и, во-вторых, содержание КЭ в проклеенной волокнистой суспензии является невысоким и составляет 2% от а. с. в.;

– увеличение содержания КЭ в проклеенных волокнистых суспензиях от 2 до 4% от а. с. в. (в 2 раза) приводит к незначительному улучшению гидрофобности бумаги и картона за счет снижения ВПИТ в среднем на 2,5–8,5 г/м² (на 10,5–18,3%); однако с экономической точки зрения этот способ улучшения качества бумаги и картона является нецелесообразным из-за повышения себестоимости выпускаемой продукции;

– необходимая концентрация латексной дисперсии, частицы которой оказывают стабилизирующее действие на канифольную эмульсию, составляет $C_n = 1,5$ мас. %;

– предпочтительное содержание КЭ в проклеенной волокнистой суспензии составляет $C_n = 2,0\%$ от а. с. в.;

– образцы бумаги и картона обладают высокой гидрофобностью (ВПИТ ≤ 30 г/м²) при $C_n = 1,5$ мас. % и $C_n = 2,0\%$ от а. с. в., поэтому они являются сильноклееными и относятся к категории высококачественных, что имеет важное практическое значение;

3) при использовании казеината аммония ($16,0 \leq C \leq 19,0$ мас. %):

– увеличение концентрации казеината аммония от 16,0 до 19,0 мас. % приводит к незначительному повышению ВПИТ (от 21,8 до 26,0 г/м² при $R = 2\%$ от а. с. в. и от 17,0 до 22,0 г/м² при $R = 4\%$ от а. с. в.), достигающему в среднем 5,0–5,2 г/м², что свидетельствует о снижении гидрофобности образцов бумаги и элементарных слоев картона на 16,1–22,7%; эта тенденция характерна при содержании КЭ в проклеенной волокнистой суспензии в исследуемом диапазоне $2 \leq R \leq 4\%$ от а. с. в.; однако во всех случаях гидрофобизирующие свойства КЭ являются высокими, поскольку

достигаются низкие значения $17,0 \leq \text{ВПИТ} \leq 26,0 \text{ г/м}^2$ и полученные с ее использованием образцы бумаги и картона являются высококачественными и относятся к категории сильноклееных ($\text{ВПИТ} \leq 30 \text{ г/м}^2$);

– гидрофобность образцов бумаги и картона является высокой ($17,0 \leq \text{ВПИТ} \leq 21,8 \text{ г/м}^2$) в том случае, когда, во-первых, концентрация стабилизирующего вещества в КЭ составляет $C = 16,0 \text{ мас. \%}$ и, во-вторых, содержание КЭ в проклеенной волокнистой суспензии является невысоким и равно 2% от а. с. в.; присутствие казеината аммония в структуре частиц дисперсной фазы КЭ улучшает их гидрофобизирующие свойства на $5,0\text{--}5,8 \text{ г/м}^2$, о чем свидетельствует снижение ВПИТ от $22,8\text{--}26,8$ до $17,0\text{--}21,8 \text{ г/м}^2$ (на $18,7\text{--}25,4\%$);

– увеличение содержания КЭ в проклеенных волокнистых суспензиях от 2 до 4% от а. с. в. (в 2 раза) приводит к незначительному улучшению гидрофобности бумаги и картона за счет снижения ВПИТ в среднем на $5,0\text{--}5,2 \text{ г/м}^2$ (на $22,0\text{--}22,3\%$); однако с экономической точки зрения этот способ улучшения качества бумаги и картона является нецелесообразным из-за повышения себестоимости выпускаемой продукции.

Сопоставительный анализ результатов исследования (таблица и рисунок) свидетельствует о положительном влиянии стабилизирующего вещества с концентрацией C_n , мас. %, на два важных свойства КЭ:

1) увеличивается агрегативная устойчивость КЭ от средней (7 сут) до высокой (30 сут), т. е. в $3,5\text{--}4,3$ раза;

2) повышаются гидрофобизирующие свойства КЭ дополнительно на $4,0\text{--}25,4\%$, в том числе:

– на $4,0\text{--}5,5\%$ при использовании ПАВ при $C_n = 1,0 \text{ мас. \%}$ и $R = 2\%$ от а. с. в.; гидрофобность является высокой ($22,2 \leq \text{ВПИТ} \leq 26,2 \text{ г/м}^2$);

– на $10,5\text{--}18,3\%$ при применении латексной дисперсии при $C_n = 1,5 \text{ мас. \%}$ и $R = 2\%$ от а. с. в.; гидрофобность является высокой ($23,9 \leq \text{ВПИТ} \leq 29,5 \text{ г/м}^2$);

– на $18,7\text{--}25,4\%$ при использовании казеината аммония при $C_n = 16,0 \text{ мас. \%}$ и $R = 2\%$ от а. с. в.; гидрофобность является высокой ($17,0 \leq \text{ВПИТ} \leq 21,8 \text{ г/м}^2$).

Достижимые положительные эффекты можно объяснить присутствием стабилизирующих веществ в структуре частиц дисперсной фазы разработанных канифольных эмульсий.

Заключение. Гидрофобизирующее действие на бумагу и картон синтезированных новых канифольных эмульсий повышается в тех случаях, когда, во-первых, заменяют нейтральные продукты на высокосмоляные и, во-вторых, при-

меняют стабилизирующие вещества. Эффективность последних соответствует следующей упорядоченной последовательности: казеинат аммония > ПАВ > латексная дисперсия > крахмал модифицированный.

Установлено, что эффективность гидрофобизирующего действия образцов известной (ТМ) и новых агрегативно устойчивых канифольных эмульсий на полученные целлюлозосодержащие образцы бумаги и элементарные слои картона зависит, по нашему мнению, от двух основных технологических параметров:

1) от структуры частиц дисперсной фазы, присутствующих в КЭ;

2) содержания КЭ в проклеенных волокнистых суспензиях (R , % от а. с. в.).

При этом структура частиц дисперсной фазы КЭ существенно зависит не только от степени нейтрализации свободных смоляных кислот, но и от вида и концентрации (C , мас. %) стабилизирующего вещества.

Таким образом, разработанное новое модифицирующее вещество (моноэфир малеинового ангидрида и высших жирных спиртов фракции $C_{10}\text{--}C_{18}$ ($C_{12}\text{--}C_{14}$)) и способ введения его в структуру смоляных кислот с последующей нейтрализацией карбоксильных групп и стабилизацией частиц дисперсной фазы канифольной эмульсии в совокупности обеспечивают следующие положительные эффекты:

– улучшение гидрофобизирующих свойств разработанных канифольных эмульсий по сравнению с известным аналогом ТМ, где смоляные кислоты являются одноосновными и содержат модифицирующее вещество в виде моноэтилцеллозольмалеината; присутствие стабилизирующего вещества в структуре частиц дисперсной фазы КЭ способствует дополнительному повышению гидрофобизирующих свойств на $4,0\text{--}25,4\%$;

– повышенная (в $1,53\text{--}1,79$ раза) эффективность гидрофобизирующего действия на бумагу и картон разработанных КЭ по сравнению с известным аналогом ТМ (ЖМ);

– неограниченная смешиваемость разработанных КЭ с водой;

– высокая стабильность физико-химических свойств КЭ и сохранение ее первоначальной дисперсности в течение 30 сут, в то время как срок хранения известного аналога ТМ не превышает 2 сут;

– отсутствие нежелательной преждевременной коагуляции частиц дисперсной фазы КЭ благодаря высокой агрегативной устойчивости новых дисперсных систем;

– получение высококачественных (сильноклееных) видов бумаги и картона с высокой степенью гидрофобности ($\text{ВПИТ} \leq 30 \text{ г/м}^2$);

– повышение гидрофобности бумаги и картона, что позволяет перевести клееные виды продукции из категорий среднелепных ($30 \leq \text{ВПИТ} \leq 50 \text{ г/м}^2$) и слабосклеенных ($50 \leq \text{ВПИТ} \leq 70 \text{ г/м}^2$) в категорию сильноклеенных ($\text{ВПИТ} \leq 30 \text{ г/м}^2$), что имеет важное практическое значение с технологической и экономической точек зрения.

Список литературы

1. Флейшер В. Л., Черная Н. В. Модифицированная канифоль: получение, свойства и применение. Минск: БГТУ, 2019. 305 с.
2. Ключев А. Ю., Прокопчук Н. Р. Новые направления переработки и использования сосновой живицы. Минск: БГТУ, 2020. 412 с.
3. Черная Н. В., Ламоткин А. И. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах. Минск: БГТУ, 2003. 345 с.
4. Черная Н. В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона. Минск: БГТУ, 2009. 394 с.
5. Хованский В. В., Дубовый В. К., Кейзер П. М. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона. СПб.: СПбГТУРП, 2013. 151 с.
6. Фляте Д. М. Технология бумаги. М.: Лесная пром-сть, 1988. 440 с.
7. Bicu I. Water soluble polymers from Diels-Alder adducts of abietic acid as paper additives // *Macromol. Mater. Eng.* 2000. No. 280/281. P. 47–53.
8. Черная Н. В. Концептуальное развитие теории и технологии проклейки бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц // *Полимерные материалы и технологии.* 2015. Т. 1. № 1. С. 76–90.
9. Технология целлюлозно-бумажного производства: 3 т. / редкол.: П. С. Осипов [и др.]. СПб.: Политехника, 2006. Т. 2: Производство бумаги и картона. Ч. 2: Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит. 499 с.
10. Кожевников С. Ю., Ковернинский И. Н. Химия и технология «СКИФ» для бумаги. М.: МГУЛ, 2010. 91 с.
11. Крылатов Ю. А., Ковернинский И. Н. Проклейка бумаги. М.: Лесная пром-сть, 1987. 288 с.
12. Пузырев С. А., Седов А. В., Соколова В. И. Новые виды экстракционной канифоли для проклейки бумаги // *Бумажная промышленность.* 1973. № 11. С. 8–10.
13. Сравнительные характеристики канифольного клея омыленного и дисперсионного типов / Г. И. Лещинской [и др.] // *Бумажная промышленность.* 1990. № 10. С. 15–16.
14. Мишурина О. А., Ершова О. А. Способы гидрофобизации и упрочнения композиционных целлюлозных материалов из вторичного сырья // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований.* 2016. № 10. С. 363–366.
15. Химия бумаги: исследование действия упрочняющих и обезвоживающих добавок / З. О. Шабиев [и др.] // *Химия растительного сырья.* 2014. № 4. С. 263–270.
16. Zholnerovich N. V., Nicolaychik I. V., Chernaya N. V. Influence of urea-formaldehyde oligomer composition on technical paper properties // *Proceedings of BSTU.* 2014. No. 4, Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology. P. 125–127.

References

1. Fleisher V. L., Chernaya N. V. *Modifitsirovannaya kanifol': polucheniye, svoystva i primeneniye* [Modified rosin: obtaining, properties and application]. Minsk, BGTU Publ., 2019. 305 p. (In Russian).
2. Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R. *Novyye napravleniya pererabotki i ispol'zovaniya sosnovoy zhivitsy* [New directions of processing and use of pine resin]. Minsk, BGTU Publ., 2020. 412 p. (In Russian).
3. Chernaya N. V., Lamotkin A. I. *Prokleyka bumagi i kartona v kisloy i neytral'noy sredakh* [Sizing paper and cardboard in acidic and neutral media]. Minsk, BGTU Publ., 2003. 345 p. (In Russian).
4. Chernaya N. V. *Teoriya i tekhnologiya kleenykh vidov bumagi i kartona* [Theory and technology of glued types of paper and cardboard]. Minsk, BGTU Publ., 2009. 394 p. (In Russian).
5. Khovanskiy V. V., Dubovyy V. K., Keyzer P. M. *Primeneniye khimicheskikh vspomogatel'nykh veshchestv v proizvodstve bumagi i kartona* [Use of chemical excipients in the production of paper and cardboard]. St. Petersburg, SPbGTURP Publ., 2013. 151 p. (In Russian).
6. Flyate D. M. *Tekhnologiya bumagi* [Paper technology]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1988. 440 p. (In Russian).
7. Bicu I. Water soluble polymers from Diels-Alder adducts of abietic acid as paper additives. *Macromol. Mater. Eng.*, 2000, no. 280/281, pp. 47–53.

8. Chernaya N. V. Conceptual development of the theory and technology of sizing paper and cardboard with hydrodispersions of modified rosin in the mode of heteroadagulation of peptized particles. *Polimernyye materialy i tekhnologii* [Polymer materials and technologies], 2015, vol. 1, no. 1, pp. 76–90 (In Russian).

9. Osipov P. S. *Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva: v 3 t. Tom 2: Proizvodstvo bumagi i kartona. Ch. 2: Osnovnyye vidy i svoystva bumagi, kartona, fibry i drevesnykh plit* [Pulp and paper technology: in 3 vol. Vol. 2: Manufacture of paper and cardboard. Part 2: The main types and properties of paper, cardboard, fiber and wood-based panels]. St. Petersburg, Politekhnik Publ., 2006. 499 p. (In Russian).

10. Kozhevnikov S. Yu., Koverninskiy I. N. *Khimiya i tekhnologiya "SKIF" dlya bumagi* [Chemistry and technology "SKIF" for paper]. Moscow, MGUL Publ., 2010. 91 p. (In Russian).

11. Krylatov Yu. A., Koverninskiy I. N. *Prokleyka bumagi* [Paper gluing]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1987. 288 p. (In Russian).

12. Puzyrev S. A., Sedov A. V., Sokolova V. I. New types of extraction rosin for paper sizing. *Bumazhnaya promyshlennost'* [Paper industry], 1973, no. 11, pp. 8–10 (In Russian).

13. Leshchinskayte G. I., Krylatov Yu. A., Marfina A. V., Murav'yev A. P. Comparative characteristics of saponified and dispersion types of rosin glue. *Bumazhnaya promyshlennost'* [Paper industry], 1990, no. 10, pp. 15–16 (In Russian).

14. Mishurina O. A., Ershova O. A. Methods of hydrophobization and hardening of composite cellulose materials from secondary raw materials. *Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy* [International Journal of Applied and Fundamental Research], 2016, no. 10, pp. 363–366 (In Russian).

15. Shabiev Z. O., Smolin A. S., Kozhevnikov Yu. S., Koverninskiy I. N. Paper chemistry: investigation of the hardening and dehydrating additives action. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2014, no. 4, pp. 263–270 (In Russian).

16. Zholnerovich N. V., Nicolaychik I. V., Chernaya N. V. Influence of urea-formaldehyde oligomer composition on technical properties of paper. *Proceedings of BSTU*, 2014. no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 125–127.

Информация об авторах

Черная Наталья Викторовна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: chornaya@belstu.by

Герман Наталия Александровна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: natalka_wow@mail.ru

Чернышева Тамара Владимировна – старший научный сотрудник кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: chernysheva@belstu.by

Мисюров Олег Александрович – аспирант кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: omisurov@mail.ru

Дашкевич Светлана Аркадьевна – стажер младшего научного сотрудника кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dashkevich@belstu.by

Information about the authors

Chernaya Natal'ya Viktorovna – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chornaya@belstu.by

Herman Natalia Aleksandrovna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: natalka_wow@mail.ru

Chernysheva Tamara Vladimirovna – Senior Researcher, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chernysheva@belstu.by

Misyurov Oleg Aleksandrovich – PhD student, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: omisurov@mail.ru

Dashkevich Svetlana Arkad'yevna – Trainee Junior Researcher, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dashkevich@belstu.by

Поступила 15.11.2022

УДК 628.356+574.64

А. В. Игнатенко

Белорусский государственный технологический университет

**ОПТИКО-РЕДУКТАЗНЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ
СОСТОЯНИЯ АКТИВНОГО ИЛА И АНАЛИЗ ВЛИЯЮЩИХ ФАКТОРОВ**

В работе рассмотрена проблема контроля биохимической активности микроорганизмов активного ила при очистке городских сточных вод, загрязненных ингибирующими и токсичными веществами. Анализ биохимического потребления кислорода (БПК) для оценки состояния ила является длительной и трудоемкой процедурой, результаты которой становятся известны по завершении процесса очистки сточных вод. Эффективной альтернативой методов БПК может быть опτικο-редуктазная проба (ОРП), основанная на суммарной активности ферментов-дегидрогеназ клеток, чувствительных к присутствию ингибирующих и токсичных веществ в сточных водах. Метод ОРП устраняет субъективность контроля редуктазной активности ила и снижает длительность анализа до 10–15 мин. В работе на примере ОРП с метиленовым синим (МС) изучено влияние процессов седиментации частиц, сорбции красителя и светорассеивания среды на показания ОРП. Показано, что все воздействующие факторы, как и обесцвечивание красителя, снижают оптическую плотность среды, что ведет к завышению редуктазной активности клеток. Наибольшее влияние на скорость изменения оптической плотности в системе ил – краситель оказывают процессы седиментации крупных частиц и сорбции красителя. Для устранения их влияния на показания ОРП рекомендовано проводить измерение редуктазной активности клеток после завершения основных стадий осаждения частиц и процессов сорбции красителя в течение 10 мин. Остаточное влияние указанных факторов и светорассеивания на скорость обесцвечивания МС в анаэробных условиях становится незначительным и ими можно пренебречь.

Ключевые слова: активный ил, биохимическая активность, опτικο-редуктазный метод, метиленовый синий, влияющие факторы, седиментация частиц, сорбция красителя, светорассеивание.

Для цитирования: Игнатенко А. В. Опτικο-редуктазный метод оценки состояния активного ила и анализ влияющих факторов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 1 (265). С. 71–79. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-8.

A. V. Ignatenko

Belarusian State Technological University

**OPTICAL REDUCTASE METHOD FOR ESTIMATION AN ACTIVE SLUDGE
CONDITION AND ANALYSES OF INFLUENCE FACTORS**

The paper considers the problem of controlling the biochemical activity of activated sludge microorganisms in the treatment of urban wastewater contaminated with inhibitory and toxic substances. The analysis of biochemical oxygen consumption (BOD) for estimation of sludge condition is a long and time-consuming procedure, the results of which become known upon completion of the wastewater treatment process. An effective alternative to BOD methods can be a reductase and optical reductase test (ORT) based on the total activity of enzymes-dehydrogenases of cells sensitive to the presence of inhibitory and toxic substances in wastewater. The ORT method eliminates the subjectivity of controlling the reductase activity of activated sludge and reduces the duration of the analysis to 10–15 minutes. The influence of particles sedimentation, dye sorption and the effects of light scattering on the readings of the ORT was studied using the ORT method with methylene blue (MB). It is shown that all the influencing factors, as well as the discoloration of the dye, lead to a decrease in the optical density of the medium and to an overestimation of cell reductase activity. The processes of sedimentation of large particles and sorption of the dye have the greatest influence on the rate of change in the optical density in the active sludge-dye system. To eliminate the influence of these factors and the light scattering of the medium on the ORT readings, it is recommended to measure the reductase activity of cells after the completion of the main stages of precipitation of large particles and dye sorption processes for 10 minutes. The residual effect of these factors on the rate of MB discoloration under anaerobic conditions becomes insignificant and they can be neglected.

Keywords: active sludge, biochemical activity, optical reductase test, methylene blue, influencing factors, sedimentation of particles, sorption of dye, light scattering.

For citation: Ignatenko A. V. Optical reductase method for estimation an active sludge condition and analyses of influence factors. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2023, no. 1 (265), pp. 71–79. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-8 (In Russian).

Введение. Быстрое и эффективное обнаружение ингибирующих и токсичных веществ в водных средах является одной из актуальных задач для охраны окружающей среды и работы очистных сооружений [1].

Присутствие ингибирующих и токсичных веществ в сточных водах приводит к инактивации активного ила, нарушению биотехнологических процессов водоочистки, ухудшению качества очищаемой воды и представляет угрозу безопасности окружающей среды и здоровью населения.

Активный ил (АИ) является хорошим биосорбентом, способным накапливать в больших количествах многие загрязняющие вещества. Он на 90–95% представлен клетками бактерий, которые выполняют основную работу по очистке сточных вод от загрязнителей.

Сложный химический состав смешанных сточных вод, содержащих легкоокисляемые биогенные вещества, биологически трудноокисляемые вещества (нефтепродукты, антибиотики, дезинфицирующие вещества и др.), неразлагающиеся синтетические органические соединения (ксенобиотики) и высокоокисные вещества (тяжелые металлы, полиароматические углеводороды и их галогенпроизводные и др.), а также недостаточная адаптация к ним микроорганизмов ведет к перегрузке ила балластными и токсичными веществами, не используемыми в метаболизме клеток. Это вызывает дезактивацию ила [2].

Контроль за активностью микроорганизмов АИ может проводиться по показателям БПК₅, БПК₂₀, но данные методы длительны и трудоемки, и результаты их становятся известны только после завершения очистки сточных вод [3].

Биотестирование на основе редуктазной пробы (РП) рассматривается как простой, быстрый и эффективный способ обнаружения опасных веществ в водных средах и контроля состояния АИ. Суммарная активность ферментов дегидрогеназ является показателем общей биоэнергетической активности ила и степени загрязненности сточных вод ингибирующими и токсичными веществами [4].

Биоэнергетика клеток на 95% связана с окислительно-восстановительными реакциями и работой дыхательной цепи переноса электронов, сопряженной с синтезом молекул аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ), являющихся универсальным молекулярным источником энергии в клетках.

Редуктазная проба основана на взаимодействии искусственных акцепторов электронов со свободными или связанными молекулами

NADH, FMN, NADFH, FAD и другими кофакторами дегидрогеназ клеток, что приводит к восстановлению окисленных форм редокс-красителей и изменению их цвета, наблюдаемого визуально.

Особенностью прокариотических микроорганизмов по сравнению с эукариотами является укороченная дыхательная цепь переноса электронов и ее расположение на бактоплазматической мембране клеток [5].

У бактерий первичными акцепторами протонов и электронов служат FAD- и FMN-зависимые дегидрогеназы, осуществляющие отрыв атомов водорода у субстратов. В случае FAD-дегидрогеназ процесс описывается как



Стандартный окислительно-восстановительный потенциал данной реакции характеризуется величиной $E_{H(0)} = -0,29 \text{ В (pH 7)}$ [5].

Окисленная форма редокс-красителя (М) способна восстанавливаться до MH_2 в присутствии FADH_2 :



Одним из первых редокс-красителей, используемых для определения активности клеток АИ, был трифенилтетразолий хлористый (ТТХ) [6].

При восстановлении бесцветной окисленной формы ТТХ образуется формазан красного цвета, не растворимый в воде, но растворимый в этаноле, ацетоне, бензоле и других растворителях. По концентрации образующегося формазана, определяемого визуально или спектрофотометрически с помощью калибровочной зависимости, можно найти редуктазную активность клеток. Длительность анализа составляет 1,5–2,0 ч.

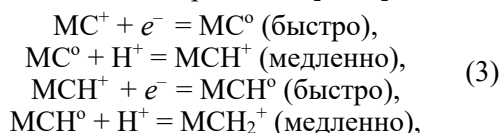
Недостатками метода являются субъективность визуального контроля, высокая трудоемкость анализа, а также необходимость построения калибровочной зависимости для количественного определения содержания формазана.

Применение других редокс-красителей позволило снизить трудоемкость и длительность анализа, а также использовать высокочувствительные электрохимические и оптические методы контроля редуктазной активности клеток.

Среди редокс-красителей выделяется метиленовый синий (МС). Он широко используется в биологии, медицине, фармакологии, нанотехнологиях для окрашивания и визуализации тканей, в качестве антисептика, препарата с фотодинамической, противовирусной активностью, а также в биоаналитике [7, 8].

В результате взаимодействия красителя с O_2 , растворенным в воде, он находится в водной среде в форме катион-радикала MC^+ , имеющего максимум полосы поглощения при 660 нм [9].

Восстановление MC^+ зависит от pH среды. Вследствие последовательного переноса e^- , H^+ на MC^+ он восстанавливается в бесцветную лейкоформу (MCH_2^+) в соответствии с механизмом, предложенным А. Н. Терениным [9–12]:



где MC° – незаряженная полувосстановленная форма; MCH^+ – протонированная полувосстановленная форма; MCH° – незаряженная восстановленная форма; MCH_2^+ – заряженная восстановленная форма красителя.

Формы красителя MC^+ , MCH^+ водорастворимы и окрашены в синий и зеленый цвет, тогда как лейкоформа MCH_2^+ бесцветна. При взаимодействии с O_2 она легко и обратимо окисляется в MC^+ :



MC^+ не окрашивает живые клетки, но окрашивает неживые микроорганизмы. Живые клетки с редуцтанной активностью способны восстанавливать MC^+ в лейкоформу. Это используется для оценки жизнеспособности клеток витальными красителями [7].

Механизм взаимодействия MC с дегидрогеназами клеток остается до конца не изученным. Длительное время считалось, что дегидрогеназы могут выбрасываться клетками в окружающую среду [13], как и гидролитические ферменты, однако оказалось, что часть из них прочно связана с мембранами клеток, а часть является внутриклеточными ферментами, попадающими в окружающую среду только при разрушении клеток. Неясно также, в какой форме MC проникает в клетки: как MC^+ или MCH .

Несмотря на неясность механизма восстановления MC^+ в лейкоформу живыми клетками, замечено, что восстановление красителя протекает тем быстрее, чем больше живых микроорганизмов в среде и выше их активность. Это нашло применение для экспресс-контроля высокой бактериальной обсемененности молока методом визуальной редуцтанной пробы (ВРП) [14], для оценки интегральной токсичности объектов окружающей среды [15]. В [16, 17] предложен метод MBRT и устройство для оценки скорости обесцвечивания MC , ростовой активности и гибели микроорганизмов.

Недостатками ВРП являются субъективность контроля конечной точки обесцвечивания красителя, а также высокая длительность анализа при концентрациях клеток менее 10^5 кл./мл.

Для ликвидации недостатков ВРП был предложен метод ОРП, основанный на измерении начальной скорости восстановления MC . Это позволяет устранить субъективность контроля результатов ВРП и сократить время анализа с 5 ч до 10 мин [18]. Показана также перспективность применения ОРП для оценки состояния активного ила и качества очистки сточных вод. Вместе с тем остались не изученными вопросы влияния седиментации ила, сорбции на нем MC , а также светорассеивания частиц на показания ОРП.

Для правильного применения метода ОРП при анализе состояния АИ необходимо оценить влияние указанных факторов на восстановление редукс-красителя MC .

Основная часть. Цель работы – оценка влияния воздействующих факторов среды на оптико-редуктантный метод контроля редуцтанной активности микроорганизмов активного ила с красителем метиленовым синим.

В работе использовали избыточный активный ил Минской очистной станции-1, отобранный из илоприемника, метиленовый синий, ч.д.а. («Крезол», Россия).

О содержании микроорганизмов АИ судили по сухой биомассе клеток. Для ее определения ил центрифугировали при 10 000 об/мин в течение 5 мин с помощью центрифуги Hettich модель ЕВА-2 (Hettich, Германия).

Осадок взвешивали, высушивали до постоянной массы при $105^{\circ}C$ в термостате на протяжении 2 ч. Массу сырого и высушенного ила измеряли на цифровых весах Scout Pro (США) с погрешностью 0,01 г.

Измерение оптической плотности D образцов проводили с помощью спектрофотометра Specord M-40 (Германия).

За седиментацией частиц следили в кювете спектрофотометра методом фотоседиментации по изменению D светорассеивания ила на длинах волн 600–800 нм. Для устранения влияния накапливаемого осадка на показания спектрофотометра нижнюю часть рабочей и контрольной спектрофотометрических кювет заклеивали односантиметровой полоской непрозрачной ленты.

Скорость осаждения частиц определяли по седиментационной кривой путем численного дифференцирования:

$$V_{sed} = \frac{dD_{sed}}{dt} \quad (5)$$

с помощью программы Microsoft Excel.

Процессы сорбции MC изучали при температуре $(20 \pm 1)^{\circ}C$. Для этого в бюксы, содержащие по 10 мл растворов MC с $C = 10^{-5}$ – 10^{-3} М, помещали по 0,1–0,5 г АИ, перемешивали на магнитной мешалке в течение 10, 30, 60 мин в аэробных

условиях. После завершения сорбции образцы центрифугировали при 10 000 об/мин на протяжении 5 мин, отбирали надосадочную жидкость и измеряли содержание в ней красителя на длине волны 660 нм ($\epsilon = 37\,600 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{см})$) [9]. Строили изотермы сорбции МС клетками активного ила в соответствии с уравнением мономолекулярной сорбции Ленгмюра [2]:

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot K \cdot C}{K \cdot C + 1}, \quad (6)$$

где $A = \Delta C \cdot V / m$ – величина удельной сорбции МС; $\Delta C \cdot V$ – масса сорбированного красителя; m – масса сухого остатка АИ; A_{∞} – максимальная величина удельной сорбции МС; K – константа связывания красителя активным илом; C – равновесная концентрация МС.

За восстановлением МС в методе ОРП следили по скорости (V) изменения относительной оптической плотности красителя при температуре 20°C в анаэробных условиях:

$$V = \frac{d(D_t / D_0)}{dt}, \quad (7)$$

где D_0 , D_t – оптическая плотность окисленной формы МС соответственно в начальный и текущий момент времени в максимуме полосы поглощения красителя при 660 нм.

Полученные результаты обрабатывали статистически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

1. Общая характеристика влияющих факторов на показания оптико-редуктазного метода. Активный ил – водная среда с МС являются сложной гетерогенной системой, в которой восстановление красителя в методе ОРП протекает на фоне процессов седиментации частиц, сорбции на них МС, а также влияния на показания оптической плотности светорассеивания среды.

Измеряемая оптическая плотность D является результатом аддитивного действия влияющих факторов: сорбции красителя (D_s), седиментации (D_{sed}), светорассеивания (D_r) частиц, поглощения света красителем (D_a) – и может быть представлена в виде

$$D = D_s + D_{\text{sed}} + D_r + D_a. \quad (8)$$

Тогда скорость изменения оптической плотности среды в системе определяется величиной:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{dD_s}{dt} + \frac{dD_{\text{sed}}}{dt} + \frac{dD_r}{dt} + \frac{dD_a}{dt}. \quad (9)$$

Основной процесс в методе ОРП связан с восстановлением МС активным илом, которое определяется членом dD_a / dt . Все остальные

факторы оказывают возмущающее воздействие и требуют устранения или учета их влияния на показания ОРП.

2. Анализ восстановления метиленового синего в системе активный ил – среда. На восстановление красителя МС в системе ил – среда оказывают влияние оба фактора системы. Активный ил может влиять на МС как косвенно за счет выброса редокс-веществ, изменения рН, окислительно-восстановительного потенциала среды, так и прямо за счет связывания и восстановления МС на поверхности клеток. Процессы окисления и восстановления МС могут протекать и в отсутствие ила, характеризуя свойства среды.

Для обратимых окислительно-восстановительных процессов с участием ионов H^+ реакция вида



описывается уравнением Нернста [20]:

$$E_h = E_{h(o)} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} + \lg [H^+]^m. \quad (11)$$

Редокс-потенциал МС изменяется от +0,011 до +0,530 В при изменении рН среды от 7 до 0 [12].

Это позволяет определить соотношение окисленной и восстановленной форм красителя в зависимости от ΔE_h , рН среды.

Для проверки влияния среды и АИ на показания ОРП ил с разным содержанием клеток центрифугировали 5 мин при 10 000 об/мин.

После этого аккуратно отбирали по 2,7 мл надосадочной жидкости, помещали в кювету спектрофотометра, добавляли по 0,3 мл МС и регистрировали кинетику восстановления МС в надосадочной жидкости в анаэробных условиях в течение 10 мин в отсутствие клеток ила (рис. 1, кривая 1).

К осадку ила после центрифугирования добавляли 2,7 мл 0,001%-ного раствора МС и измеряли скорость восстановления красителя клетками ила в анаэробных условиях. Полученные результаты приведены на рис. 1, кривые 2–4.

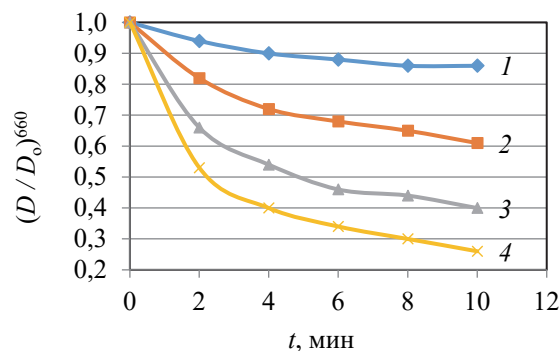


Рис. 1. Кинетика изменения $(D / D_0)^{660}$ в водной суспензии АИ с МС: 1 – надосадочная жидкость; 2 – 0,2 г АИ; 3 – 0,4 г АИ; 4 – 0,5 г АИ

Из рис. 1 видно, что надосадочная жидкость способна восстанавливать МС, но изменение величины $(D / D_0)^{660}$ почти на порядок ниже, чем при восстановлении красителя в присутствии АИ (0,5 г). Это свидетельствует о том, что в условиях высокой биомассы и активности клеток ОРП характеризует свойства ила и влияние среды на показания ОРП незначительно. При уменьшении биомассы ила с 0,5 до 0,2 г скорость восстановления МС линейно снижалась, что указывает на увеличение вклада среды на показания ОРП.

3. *Оценка влияния седиментации частиц на оптико-редуктазную пробу.* Для изучения влияния седиментации частиц на ОРП регистрировали изменение оптической плотности D^{660} в водной суспензии АИ в отсутствие МС. В этом случае D^{660} характеризует изменение светорассеивания среды в результате седиментации частиц АИ. Для этого к 2,5 мл водной среды pH 7 добавляли 0,5 мл АИ в отсутствие МС, перемешивали и записывали кинетику седиментации частиц в течение 10 мин. Полученные результаты приведены на рис. 2.

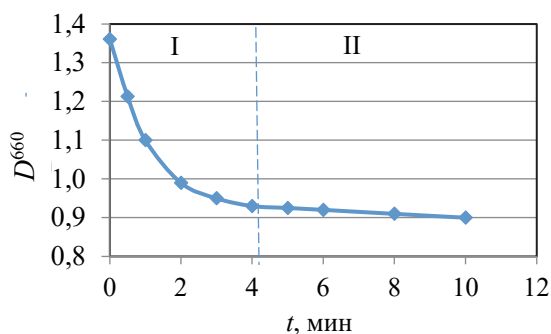


Рис. 2. Кинетика изменения D^{660} суспензии активного ила при его седиментации

Под действием силы гравитации и силы Архимеда дисперсные частицы АИ могут оседать, всплывать или плавать в дисперсной среде в зависимости от размеров, плотности частиц и водной среды [17]. Как видно из седиментационной кривой (рис. 2), наблюдаются две области изменения оптической плотности суспензии клеток: I – быстрая и II – медленная.

Область I быстрого изменения D^{660} связана с осаждением крупных частиц с размерами 10^{-6} – 10^{-3} м и более, которые оказывают сильное влияние на оптическую плотность среды, маскируя все другие процессы. На I участке седиментационная зависимость может быть описана выражением

$$D_0 - D_t = (D_0 - D_r) \cdot \exp(-k_{1s} \cdot t). \quad (12)$$

Эта зависимость спрямляется в полулогарифмических координатах, что позволяет определить начальную константу скорости быстрой

стадии седиментации k_{1s} . Она составила величину $k_{1s} = -0,230 \text{ мин}^{-1}$.

Для устранения влияния быстрой стадии седиментации частиц АИ на D^{660} достаточно 3–5 мин. Процесс седиментации частиц при этом не заканчивается, а продолжается, и скорость седиментации частиц медленно снижается.

Медленная стадия II изменения D^{660} (рис. 2) связана с осаждением частиц с диаметром 10^{-8} – 10^{-6} м. Они оказывают слабое влияние на изменение D^{660} . Во II области зависимость D^{660} от t носит линейный характер и описывается следующим выражением:

$$D_t = D_\infty + k_{2s} \cdot (t - t_\infty). \quad (13)$$

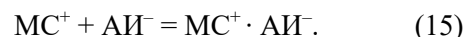
Используя два момента времени t_1 и t_2 , можно найти константу скорости седиментации k_{2s} :

$$k_{2s} = \frac{D_1 - D_2}{t_1 - t_2}. \quad (14)$$

Величина константы скорости седиментации частиц на II участке составила $k_{2s} = -0,003 \text{ мин}^{-1}$.

Для частиц с размерами менее $5 \cdot 10^{-6}$ м возрастает влияние диффузии на процессы их движения и при размерах $1 \cdot 10^{-6}$ м и менее устанавливается седиментационно-диффузионное равновесие в среде. При его достижении скорость осаждения частиц активного ила равна нулю и седиментация не оказывает влияния на изменение оптической плотности среды.

4. *Оценка влияния сорбции красителя на ОРП.* Молекула МС в окисленной форме несет положительный заряд и может химически необратимо связываться с отрицательно заряженными участками АИ за счет хемосорбции:



Для разъединения влияния процессов сорбции и восстановления красителя связывание МС проводили в аэробных условиях в открытых ячейках в течение 10, 30, 60 мин, в которых D^{660} красителя не изменяется, а восстановление МС осуществляли в анаэробных условиях, приводящих к обесцвечиванию красителя.

После этого образцы центрифугировали и определяли D^{660} в надосадочной жидкости. Величину сорбции красителя находили в соответствии с уравнением (6). Полученные результаты приведены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, процесс сорбции метиленового синего на 95% завершается в течение 30 мин и на 75% – за 10 мин.

Начальная скорость сорбции красителя МС составила $k_s = 0,250 \text{ мин}^{-1}$.

5. *Оценка влияния светорассеивания частиц на ОРП.* Не осаждаемые растворы молекул и коллоидные суспензии с размерами частиц 10^{-10} –

10^{-8} м не оказывают влияния на изменение величины D^{660} через процессы седиментации частиц, но могут влиять на светорассеивание суспензии АИ, завышая измеряемый показатель $D = D_a + D_r$.

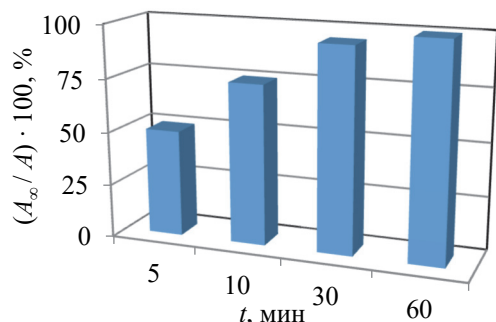


Рис. 3. Относительная сорбция МС активным илом в зависимости от времени связывания

Для учета влияния D_r на D_a использовали метод двух волн наблюдения в области 750–800 нм, в которой отсутствует поглощение МС, но отмечается светорассеивание частиц. Величина D_r связана с длиной волны (λ) уравнением Геллера

$$D_r = \frac{\beta}{\lambda^n}, \quad (16)$$

где β и n – константы, причем в зависимости от формы и размеров частиц n может принимать значения от 0 до 4. Прологарифмировав выражение (16), получим

$$\lg D_r = \lg \beta - n \cdot \lg \lambda, \quad (17)$$

где $\lg D_r$ – линейная функция от $\lg \lambda$. Экстраполировав ее к $\lambda = 660$ нм, находим величину $\lg D_r$ и значение D_r .

Истинную величину D_a^{660} определяли, вычитая из измеренной величины D^{660} значение D_r^{660} :

$$D_a^{660} = D^{660} - D_r^{660}. \quad (18)$$

Повторяя эту процедуру для нескольких промежутков времени, нашли константу скорости изменения $k_r = dD_r/dt = -0,005 \text{ мин}^{-1}$.

Полученные результаты указывают на то, что в условиях незавершенности процессов седиментации частиц и сорбции красителя, вызывающих остаточные изменения светорассеивания среды, их влиянием на показания редуктазной активности клеток в системе АИ – МС через 10 мин отстаивания смеси и сорбции красителя можно пренебречь.

б. Оптико-редуктазный метод определения активности микроорганизмов АИ. Для определения редуктазной активности ила в спектрофотометрические кюветы добавляли 2,5 мл буферного раствора рН 7, содержащего 0,001% МС, и

вносили 0,5 мл взвеси АИ 99%-ной влажности. Содержимое кюветы перемешивали и оставляли на 10 мин для завершения быстрой стадии седиментации частиц и сорбции красителя.

Далее кюветы закрывали крышками для обеспечения анаэробных условий измерений и регистрировали изменение оптической плотности суспензии D^{660} в течение 5–10 мин (рис. 4).

Как видно из рис. 4, изменение D^{660} суспензии клеток АИ с МС в аэробных (1) и анаэробных (2) условиях отличается.

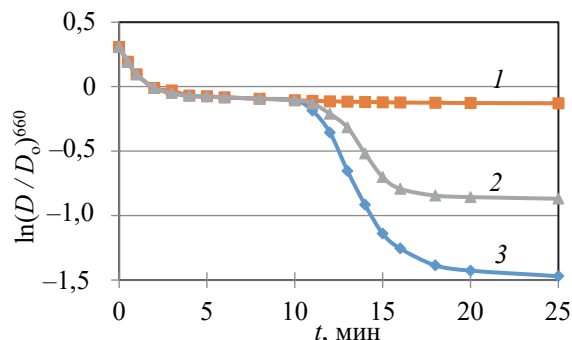


Рис. 4. Кинетика изменения оптической плотности в системе АИ – МС в полулогарифмических координатах $\ln(D/D_0)^{660}$ от t :

1 – в присутствии O_2 ; 2, 3 – в анаэробных условиях для малоактивного (2) и активного (3) ила

В условиях открытых ячеек и присутствия избытка O_2 выражение (13) упрощается, так как величина $dD_a/dt = 0$. Процессы восстановления МС илом в аэробных условиях не наблюдаются (рис. 4, кривая 1), что указывает на то, что скорость окисления МС кислородом воздуха выше, чем скорость восстановления МС биомассой ила.

После закрытия кювет наблюдается короткий переходный период от аэробного к анаэробному режиму, в котором скорость восстановления МС увеличивается (рис. 4, кривая 2) до максимального значения.

На изменение $(D/D_0)^{660}$ в системе основное влияние на начальных этапах оказывают седиментация частиц и сорбция красителя.

Оба воздействующих фактора обладают однонаправленным действием и снижают величину D^{660} , как и восстановление красителя МС.

По мере оседания крупных частиц АИ и сорбции красителя скорость изменения оптической плотности суспензии падает и через 10 мин достигает значений $k_{sed} = -0,003 \text{ мин}^{-1}$.

В анаэробном режиме обесцвечивание красителя носило экспоненциальный характер, что позволяет определить константу скорости восстановления МС в полулогарифмических координатах $\ln(D/D_0)^{660}$ от t . Полученная величина для активного ила составила $k_a = -0,261 \text{ мин}^{-1}$, для менее активного ила $k_{м.а} = -0,155 \text{ мин}^{-1}$.

Заключение. Оценка состояния активного ила в процессе биологической очистки СВ является актуальной задачей экологической биотехнологии. Быстрое определение физиологической и биохимической активности ила позволяет оперативно управлять качеством очистки СВ, а также оценивать необходимость и длительность регенерации циркуляционного активного ила.

В работе предложен оптико-редуктазный метод контроля биохимической активности ила и изучено влияние на него таких физико-химических факторов, как седиментация, светорассеивание частиц, сорбция редокс-красителя метиленового синего.

В аэробных условиях стадии восстановления красителя не наблюдается. Это указывает на то, что скорость окисления МС кислородом превышает скорость его восстановления биомассой ила. В анаэробных условиях скорость восстановления МС зависит от активной биомассы ила.

Проведенный анализ влияния воздействующих факторов на изменение оптической плотности среды показал, что все они носят односторонний характер и снижают ее значение. Основной вклад в изменение D^{660} вносят быстрые стадии седиментации частиц и сорбции МС,

которые заканчиваются в течение 10 мин отстаивания ила. За это время процесс сорбции МС завершается на 75–80%.

После окончания быстрых стадий седиментации частиц и сорбции красителя скорость изменения оптической плотности суспензии, вызванной влиянием остаточного светорассеивания среды, была значительно ниже скорости обесцвечивания МС клетками АИ в анаэробных условиях. Это позволяет через 10 мин наблюдений пренебречь остаточным влиянием воздействующих факторов на регистрируемую величину D^{660} среды.

В анаэробных условиях в системе АИ – среда на восстановление красителя могут оказывать влияние как продукты жизнедеятельности клеток, так и сами микроорганизмы АИ, при этом определяющая роль принадлежит прямому восстановлению МС клетками АИ.

МС восстанавливается активным илом в зависимости от степени его загрязненности и активности. Полученные константы скорости обесцвечивания МС составили для активного ила $k_a = (-0,261 \pm 0,017) \text{ мин}^{-1}$, для менее активного ила $k_{м. а} = (-0,155 \pm 0,014) \text{ мин}^{-1}$. Это позволяет контролировать состояние активного ила по скорости обесцвечивания редокс-красителя в течение 10–15 мин.

Список литературы

1. Кузнецов А. Е. Прикладная эколобиотехнология: в 2 т. М.: БИНОМ: Лаборатория знаний, 2012. Т. 1. 629 с.; Т. 2. 485 с.
2. Игнатенко А. В. Анализ биологической очистки сточных вод и детоксикации активного ила очистных сооружений // Химическая безопасность. 2022. № 6 (1). С. 21–46. DOI: 10.25514/CHS.2022.1.21002.
3. Жмур Н. С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: АКВАРОС, 2003. 512 с.
4. Lenhard G. Dehydrogenase activity as criterion on the determination of toxic effects on biological purification systems // Hydrobiologie. 1965. № 25 (1). P. 1–8.
5. Северин Е. С. Биохимия. М.: ГЭОТАР-МЕД, 2004. 779 с.
6. Инструкция по лабораторному контролю очистных сооружений на животноводческих комплексах. Ч. 3: Анализ осадков и ила. Методические рекомендации по определению дегидрогеназной активности ила при технологическом контроле работы аэротенков. М.: Колос, 1984. 57 с.
7. Индикаторы: в 2 т. / под ред. Э. Бишоп. М.: Мир, 1976. Т. 2. 446 с.
8. Шелковский В. С. Использование окислительно-восстановительных и агрегационных свойств красителя метиленового синего в нанобиофизических исследованиях // Біофізичний Вісник. 2015. Вып. 33 (1). С. 5–29.
9. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967. 616 с.
10. Ершова Ю. А., Хачатурян М. А., Слонская Т. К. Кинетическая модель ферментативного катализа окислительно-восстановительных реакций // Журнал физической химии. 2019. Т. 93, № 2. С. 195–198.
11. Влияние низкочастотных колебаний на процесс восстановления метиленового синего / А. Н. Морозов [и др.] // Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2022. № 1. С. 141–156.
12. Редокс-свойства метиленового голубого как перспективного фотометрического реагента для определения галогенных окислителей / Е. В. Наянова [и др.] // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19, № 2. С. 154–160.
13. Теппер Е. З., Шильникова В. К., Переверзева Г. И. Практикум по микробиологии. М.: Колос, 1979. 216 с.

14. Оценка интегральной токсичности объектов окружающей среды методами биотестирования. Инструкция по применению / Н. В. Дудчик [и др.]. Минск: ГУ РНПЦ гигиены, 2012. 46 с.
15. Молоко и молочные продукты. Методы микробиологического анализа: ГОСТ 9225–84. М.: Стандартиформ, 2009. 15 с.
16. Quantification of metabolically active biomass using Methylene Blue dye Reduction Test (MBRT): Measurement of CFU in about 200 s. / P. Bapat [et al.] // *J. Microbiol. Methods*. 2006. Vol. 65, no. 1. P. 107–116.
17. Nandy S. K., Venkatesh K. V. Application of methylene blue dye reduction test (MBRT) to determine growth and death rates of microorganisms // *African. J. of Microbiol. Research*. 2010. Vol. 4, no. 1. P. 61–70.
18. Игнатенко А. В. Биотестирование токсичности водных сред методом редуктазной пробы // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2018. № 2 (211). С. 155–160.
19. Электрохимические методы анализа / А. Н. Козицина [и др.]. Екатеринбург: Урал. ун-т, 2017. 128 с.

References

1. Kuznetsov A. E. *Prikladnaya ekobiotekhnologiya: v 2 t.* [Applied Environmental Biotechnology: in 2 vol.]. Moscow, BINOM, Laboratoriya znaniy Publ., 2012. Vol. 1. 629 p. Vol. 2. 485 p. (In Russian).
2. Ignatenko A. V. Analysis of waste waters toxicity and detoxication during their biological treatment. *Khimicheskaya bezopasnost'* [Chemical safety], 2022, no. 6 (1), pp. 21–46. DOI: 10.25514/CHS.2022.1.21002 (In Russian).
3. Zhmur N. S. *Tekhnologicheskiye i biokhimicheskiye protsessy ochistki stochnykh vod na sooruzheniyakh s aerotenkami* [Technological and biochemical processes of wastewater treatment in plants with aerotanks]. Moscow, AKVAROS Publ., 2003. 512 p. (In Russian).
4. Lenhard G. Dehydrogenase activity as criterion on the determination of toxic effects on biological purification systems. *Hydrobiologie*, 1965, no. 25 (1), pp. 1–8.
5. Severin E. S. *Biokhimiya* [Biochemistry]. Moscow, GEOTAR-MED Publ., 2004. 779 p. (In Russian).
6. *Instruktsiya po laboratornomu kontrolyu ochistnykh sooruzheniy na zhivotnovodcheskikh kompleksakh. Ch. 3: Analiz osadkov i ila. Metodicheskiye rekomendatsii po opredeleniyu degidrogenaznoy aktivnosti ila pri tekhnologicheskoy kontrolye raboty aerotankov* [Instructions for laboratory control of sewage treatment plants at livestock complexes. Part 3: Analysis of sediments and sludge. Methodological recommendations for determining the dehydrogenation activity of sludge during the technological control of the operation of aerotanks]. Moscow, Kolos Publ., 1984. 57 p. (In Russian).
7. *Indikatoriy: v 2 t.* [Indicators: in 2 vol.]. Moscow, Mir Publ., 1976. Vol. 2. 446 p. (In Russian).
8. Shelkovskiy V. S. The use of redox and aggregation properties of the methyl-new blue dye in biophysical studies. *Biofizichnyy Visnik* [Biophysical Bulletin], 2015, issue 33 (1), pp. 5–29 (In Russian).
9. Terenin A. N. *Fotonika molekul krasiteley i rodstvennykh organicheskikh soedineniy* [Fotoniks of dye molecules and relative organic compounds]. Leningrad, Nauka Publ., 1967. 616 p. (In Russian).
10. Ershova Yu. A., Hachaturyan M. A., Slonskaya T. K. Kinetic model of enzymatic catalysis of redox reactions. *Zhurnal fizicheskoy khimii* [Journal of Physical Chemistry], 2019, vol. 93, no. 2, pp. 195–198 (In Russian).
11. Morozov A. N., Fadeev G. N., Bogatov N. A., Boldyrev V. S., Zadorozhnyy N. A. The influence of low-frequency oscillations on the methylene blue recovery process. *Vestnik MGTU im. N. E. Baumana*. [Bulletin of the Bauman Moscow State Technical University], Series Natural sciences, 2022, no. 1, pp. 141–156 (In Russian).
12. Nayanova E. V., Elipasheva G. M., Sergeev V. P., Sergeeva E. V. Redox properties of methylene blue as a promising photometric reagent for the determination of halogen oxidants. *Analitika i kontrol'* [Analytiks and control], 2015, vol. 19, no. 2, pp. 154–160 (In Russian).
13. Tepper E. Z., Shil'nikova V. K., Pereverzeva G. I. *Praktikum po mikrobiologii* [Microbiology manual]. Moscow, Kolos Publ., 1979. 216 p. (In Russian).
14. Dudchik N. V., Drozdova E. V., Treilib V. V., Budkina E. A., Buraya V. V., Kozlova T. O., Ushkova L. L. *Otsenka integral'noy toksichnosti ob'ektov okruzhayushchey sredy metodami biotestirovaniya. Instruktsiya po primeneniyu* [Assessment of integral toxicity of environmental objects by biotesting methods. Instructions for use]. Минск, ГУ РНПЦ гигиены Publ., 2012. 46 p. (In Russian).
15. GOST 9225–84. Milk and milk products. Methods of microbiological analyses. Moscow, Standartinform Publ., 2009. 15 p. (In Russian).
16. Bapat P., Nandy S. K., Wangikar P., Venkatesh K. V. Quantification of metabolically active biomass using Methylene Blue dye Reduction Test (MBRT): Measurement of CFU in about 200 s. *J. Microbiol. Methods*, 2006, vol. 65, no. 1, pp. 107–116.

17. Nandy S. K., Venkatesh K. V. Application of methylene blue dye reduction test (MBRT) to determine growth and death rates of microorganisms. *African. J. of Microbiol. Research*, 2010, vol. 4, no. 1, pp. 61–70.

18. Ignatenko A. V. Biotesting of water media toxicity by method of reductase probe. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 2, Chemical Technologies, Biotechnology, Geoecology, 2018, no. 2 (211), pp. 155–160 (In Russian).

19. Kozitsina A. N., Ivanova A. V., Glazyrina Yu. A., Gerasimova E. L., Svalova T. S., Malysheva N. N., Okhokhonin A. V. *Elektrokhimicheskiye metody analiza* [Electrochemical methods of analysis]. Ekaterinburg, Ural. universit Publ., 2017. 128 p. (In Russian).

Информация об авторе

Игнатенко Аркадий Васильевич – кандидат биологических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ignatenko_av@tut.by

Information about the author

Ignatenko Arkadiy Vasil'yevich – PhD (Biology), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ignatenko_av@tut.by

Поступила 26.10.2022

УДК 631.35:636.085.51

Э. В. Логвинова¹, В. С. Болтовский²¹ООО «Фермент»²Белорусский государственный технологический университет**БИОКОНСЕРВАЦИЯ ТРУДНОСИЛОСУЕМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

В условиях интенсивного развития животноводства актуальным становится совершенствование традиционных способов получения качественных объемистых кормов. Основным источником энергии и сырого протеина являются злаковые и бобовые травы. Проблема получения качественного высокобелкового силоса связана с высокой буферностью и дефицитом простых сахаров в сочетании с высокой влажностью бобовых культур. Перспективным методом заготовки растительного сырья является внесение комплексного биоконсерванта, который содержит консорциум микроорганизмов *Lactobacillus plantarum* и *Lactobacillus casei* и полиферментный препарат на основе целлюлазы, ксиланазы и пектиназы. Компоненты ферментного комплекса воздействуют на трудногидролизуемые полисахариды растительного сырья, расщепляя их до свободных сахаров, тем самым стимулируя молочнокислое брожение с образованием органических кислот, преимущественно молочной, которая препятствует развитию патогенной микрофлоры и повышает сохранность питательных веществ готового растительного корма. Способность ферментов избирательно воздействовать, разрушая пектиновые вещества и частично гидролизуя целлюлозу и гемицеллюлозы до декстринов и моносахаров, решает проблему дефицита доступных углеводов. Внесение молочнокислых бактерий обеспечивает доминирование эпифитной микробиоты трав и смещает биохимические процессы в сторону молочнокислого брожения. Это позволяет получить высокопротеиновый растительный корм с улучшенными органолептическими характеристиками, обеспечивающими высокую продуктивность крупного рогатого скота молочного и мясного направления.

Ключевые слова: растительное сырье, бобовые культуры, биоконверсия, консервирование, бактериальная закваска, ферментный препарат, растительный корм.

Для цитирования: Логвинова Э. В., Болтовский В. С. Биоконсервация трудносилоуемого растительного сырья // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 1 (265). С. 80–87. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-9.

E. V. Logvinova¹, V. S. Boltovskiy²¹OYSK "Ferment"²Belarusian State Technological University**BIOCONSERVATION OF HARD-TO-DIGEST VEGETABLE RAW MATERIALS**

In the conditions of intensive development of animal husbandry, the improvement of traditional methods of obtaining high-quality bulky feeds becomes relevant. The main source of energy and raw protein are cereals and legumes. The problem of obtaining high-quality high-protein silage is associated with high buffering and a shortage of simple sugars in combination with high humidity of legumes. A promising method of harvesting plant raw materials is the introduction of a complex bioconservant, which contains a consortium of *Lactobacillus plantarum* and *Lactobacillus casei* microorganisms and a poly-enzyme preparation based on cellulase, xylanase and pectinase. The components of the enzyme complex affect the hardly hydrolyzable polysaccharides of vegetable raw materials, splitting them to free sugars, thereby stimulating lactic acid fermentation with the formation of organic acids, mainly lactic, which prevents the development of pathogenic microflora and increases the safety of nutrients of the finished vegetable feed. The ability of enzymes to selectively act, destroying pectin substances and partially hydrolyzing cellulose and hemicellulose to dextrans and monosaccharides, solves the problem of a shortage of available carbohydrates. The introduction of lactic acid bacteria ensures the dominance of the epiphytic microflora of herbs and shifts biochemical processes towards lactic acid fermentation. This makes it possible to obtain a high-protein vegetable feed with improved organoleptic characteristics that ensure high productivity of dairy and meat cattle.

Keywords: vegetable raw materials, legumes, bioconversion, canning, bacterial starter culture, enzyme preparation, vegetable feed.

For citation: Logvinova E. V., Boltovskiy V. S. Bioconservation of hard-to-digest vegetable raw materials. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2023*, no. 1 (265), pp. 80–87. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-9 (In Russian).

Введение. В настоящее время во многих странах, в том числе Республике Беларусь, ощущается дефицит кормового белка, поэтому особое внимание уделяется разработке способов повышения качества растительных кормов. При выращивании молочного и мясного стада важно соблюдать сахаро-протеиновый баланс в рационе жвачных животных. Многолетние бобовые травы и бобово-злаковые – самый дешевый источник растительного белка (до 16%) и обменной энергии (до 10 МДж) в 1 кг сухого вещества [1].

Одним из способов обеспечения сохранности растительных кормов и повышения их качества является биоконсервация в анаэробных условиях.

Известно, что молочнокислые бактерии в составе эпифитной микрофлоры – самые малочисленные и составляют от 0,3 до 10,0% [2]. Обнаружено [3], что в первые пять часов после скашивания и измельчения отмечается увеличение количества микроорганизмов в 5–8 раз. Возможно, это происходит преимущественно за счет патогенной микрофлоры.

Быстрое подкисление обеспечивается при внесении химических консервантов на основе органических кислот (муравьиной, уксусной, молочной, пропионовой и др.), но их применение требует строгого соблюдения однородности орошения, использования дорогого оборудования и наличия квалифицированного персонала, оснащенного средствами индивидуальной защиты. Кроме того, химические препараты отличаются дороговизной и высокой токсичностью.

Совместное применение химических и биологических консервантов не приводит к получению однозначных результатов. Заготовка кукурузы с биологическим препаратом «Биосил НН» (*Lactococcus lactis*, *Lactobacillus casei*) и порошкообразной серой в дозировке 2 кг/т стимулирует кислотообразование и показывает наилучший результат по сравнению с использованием «Биосила НН» и серы по отдельности [4].

Однако биоконсервация зеленой массы галеги (козлятника восточного) рабочим раствором, содержащим бактериальный препарат «Биосил НН» и химический консервант (на основе муравьиной и пропионовой кислот), приводит к угнетению жизнедеятельности молочнокислых бактерий агрессивными органическими кислотами, что значительно снижает эффективность обоих консервантов [5].

Заготовка трудноусвояемых трав с использованием молочнокислых бактерий неэффективна из-за дефицита простых сахаров. Альтернативой

может стать применение штаммов, дополнительно вырабатывающих вещества, которые убивают или тормозят рост дрожжей и плесневых грибов. К ним относятся пропионовокислые бактерии, вырабатывающие пропанол, пропионовую кислоту, 1,2-пропандиол – фунгициды, обеспечивающие сохранность растительного корма при хранении и вскрытии траншеи [6].

Применение для консервирования смеси разнотравья и соломы пшеницы *Propionibacterium acidipropionici* в соотношении 1 : 1 позволяет увеличить сохранность сырого протеина на 5,6% по сравнению с контролем, снизить величину рН до 3,8 и достигнуть оптимального соотношения уксусной и молочной кислот 1 : 2,7 [7].

Продуцентом антибиотиков, эффективных по отношению к маслянокислым бактериям и грибам (плесеням и дрожжам), является также *Bacillus subtilis*. Его использование при консервировании проявленных и свежескошенных многолетних бобовых трав (козлятника восточного) позволяет сместить сбраживание углеводов в сторону гомоферментативного молочнокислого типа [8].

Традиционно проблему дефицита сахаров решают совместным силосованием со злаковыми культурами (кукурузой) или дополнительным внесением простых сахаров (патоки). Рекомендуется заготовка с проявленными злаковыми травами до влажности 35–40%, которые при трамбовке выпитывают сок бобовых культур и снижают потери сухого вещества и протеина в 1,2–1,5 раза. Допускается использование прошлогоднего сена [9].

При закладке в траншею бобовых трав и кукурузы на первый план выходит организационный аспект, при котором должны учитываться разные фазы вегетации культур, различная скорость скашивания и удаленность траншеи от уборочных полей, что определяет однородность закладки смеси, а впоследствии и качество силоса.

Заготовка смеси клевера (бобовая культура) и тимopheечника (злаковая культура), обработанной в количестве 2,5 л/т молочнокислой бактериальной закваской «Лаксил» на основе штаммов *Lactobacillus plantarum* K9a и *Lactobacillus plantarum* 376 в количестве $5 \cdot 10^8$ КОЕ, усиливает синтез молочной кислоты и препятствует образованию масляной. В результате получается высококачественный комбинированный силос с высоким содержанием доступного белка [10].

Внесение в измельченную провяленную до влажности 60% зеленую массу клевера лугового эпифитного штамма *Lactobacillus* sp. RS4 с паточкой (40 г/кг) позволяет сохранить сухие вещества (402 г/кг) и получить силос с повышенным содержанием протеина (62,7 г/кг). Однако введение паточки приводит к удорожанию консерванта. Опытный образец клевера, заложеного с *Lactobacillus* sp. RS4, незначительно уступал по сохранности образцу с паточкой. Это объясняется тем, что применялся эпифитный штамм, адаптированный к микрофлоре заготавливаемого растения, который синтезировал помимо молочной и уксусной кислот еще и пропионовую, дополнительно усиливающую действие первых двух [11].

Основная часть. Перспективным методом повышения содержания доступных сахаров в травах бобовых культур является внесение ферментных препаратов. Они позволяют целенаправленно воздействовать на углеводную часть кормов путем перевода трудногидролизуемых полисахаридов в усвояемое животными состояние: из 1 т силоса можно дополнительно получить энергетический эквивалент, равный скормливанию 13,1 кг зерна пшеницы [12]. Трудноперевариваемая часть клетчатки, частично расщепленная ферментами, становится более доступной для микроорганизмов рубца крупного рогатого скота. Частичный гидролиз полисахаридов повышает пористость растительных кормов, что положительно сказывается на впитываемости соков, снижая потери питательных веществ.

Ферментный препарат (фирмы «Суомен Со-кери» из Финляндии) на основе целлюлазы и глюкозооксидазы при консервировании многолетних бобовых трав в дозировке 200 мл/т способствует повышению содержания органических кислот и сохранности протеина [13].

Биоконсервация люцерны с использованием биологического препарата «Кламписим» [14] в дозировке 250 мл/т позволяет сократить содержание целлюлозы на 5%, но незначительно снижает значение рН до 4,77 (4,92 контроль) и немного повышает содержание молочной кислоты – 1,54% против 1,46% (контроль).

Применение целлюлозы при заготовке свежескошенной люцерны в дозировке 2 кг/т позволяет значительно снизить потери сырого протеина до 3,44%, что на порядок меньше по сравнению с содержанием в провяленном сенеже (36,96%) [15].

Повышение дозировки целлюлозы (ЦЛА = 200 ед./г) до 4–6 кг/т при биоконсервации свежескошенной люцерны в фазе бутонизации обеспечивает высокий консервирующий эффект, что подтверждает оптимальное значение

рН в опытных образцах 3,85–3,97 и содержание молочной кислоты от суммы кислот 56,3–73,4% при отсутствии масляной кислоты. Но получение качественного силоса с повышенным содержанием водорастворимых сахаров 2,1% не компенсирует высокую стоимость препарата [16].

Применение биоконсерванта на основе одного фермента (целлюлазы) нерентабельно, так как высокий консервирующий эффект достигается только при кратном повышении дозировки. Поэтому целесообразно использовать композицию из ферментов, усиливающих действие друг друга.

В состав клеточных стенок растительного сырья входят целлюлоза, гемицеллюлозы (ксилазы, арабаны и др.) и пектиновые вещества (в том числе нерастворимый протопектин). Поэтому ферментный препарат должен обладать целлюлазной, ксиланазной и пектиназной активностью для образования оптимального количества водорастворимых простых сахаров, обеспечивающих интенсивное развитие молочнокислого брожения и получение растительных кормов высокого качества.

Пектиназа расщепляет связи между метоксилированной полигалактуроновой кислотой и ксиланоарабаном с образованием свободного растворимого пектина [17] и открывает тем самым доступ к арабиноксиланам, на которые воздействует ксиланаза. Все это обеспечивает доступ к целлюлозе.

Применение полиферментного препарата «Феркон» на основе целлюлазы, ксиланазы, пектинализы при консервировании люцерны позволяет устранить дефицит сахаров, но появляется высокий риск развития доминирующей гнилостной микрофлоры по причине низкого содержания молочнокислых бактерий, на что указывает высокое значение рН 4,5 (оптимум 3,9–4,2) [18].

Однако при влажности зеленой массы 70–75% полиферментный препарат «Феркон» бесполезен [19], поэтому для повышения эффективности проводят сушку. Предложена [20] технология ускоренного провяливания трав без ворошения, которая при соблюдении оптимальных сроков уборки люцерны позволяет повысить питательность до 10,1 МДж и содержание сырого протеина до 22% в 1 кг сухого вещества. При снижении влажности зеленой массы высокобелковых многолетних бобовых трав до 45–55% заготовка люцерны и клевера с полиферментным препаратом «Феркон» позволяет получить качественный растительный корм с содержанием сырого протеина до 19,1% и сырой клетчатки до 23,9%.

Эффективным способом заготовки трудно-силосуемых трав является применение смеси молочнокислых бактерий и ферментных препаратов. Закладка провяленного до влажности 80,2% клевера лугового сорта ВИК-7 в фазе бутонизации с бактериальной культурой «Биосиб» (80 мг/г), обогащенной ферментным препаратом «Феркон» (100 г/г), позволяет получить высококачественный растительный корм с оптимальными рН 4,22 и соотношением молочной и уксусной кислот 77,4 и 22,6% соответственно [21].

Эффективность консервирования зеленой массы люцерны смесью биопрепарата «Биосиб» и полиферментного препарата «Феркон» сопоставима с действием химического консерванта АИВ-3 Плюс [22]. Замена химических препаратов биологическими значительно удешевляет стоимость заготовки высокобелкового растительного корма.

Схожий способ заготовки силоса реализован с биконсервантом «Сил-Олл», содержащим молочнокислые бактерии (*Lactococcus faecium*, *Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus salivarius*, *Pediococcus acidilactici*) и ферменты (целлюлаза, гемицеллюлаза, пентаназа, амилаза). Полученный корм отличается высокой сохранностью обменной энергии на 32,3% и сырого протеина на 47,9% по сравнению с контролем (без консервантов). Содержание сырой клетчатки снижается на 16,48%, что является показателем эффективности ферментов. Однако данный биопрепарат имеет высокую себестоимость [23].

Совместное применение бактериального препарата «Фербак-Сила Б-1» (*Lactobacillus plantarum* 52, *Lactobacillus lactis*, *Lactobacillus buchneri*, *Propionibacterium freundeureichii* 11) и ферментного препарата «Биоксил» (cellulose-xylanase) при заготовке злаково-бобовой смеси трав позволяет повысить сохранность сырого протеина на 11,1% и моносахаридов на 1,8% по сравнению со спонтанным подкислением. Однако полученная выгода не компенсирует высокую стоимость препаратов [24].

При выборе биоконсерванта важно обеспечить доминирование молочнокислых бактерий в зеленой массе растительного сырья бобовых культур, поэтому их содержание в закваске должно составлять не менее $1 \cdot 10^5$ КОЕ.

Аналитический обзор литературы показал, что высокой сохранности питательных веществ трудносилосуемых бобовых трав можно достичь при заготовке с применением химических консервантов на основе органических кислот, с комбинацией химических и биологических препаратов, усиливающих действие друг друга («Биосил НН» и сера), с использованием

биозаквасок на основе штаммов, синтезирующих помимо органических кислот антибиотиков. Эффективно также внесение дополнительных источников сахара за счет применения легкосилосуемых трав либо патоки. Но первый вариант требует строгого соблюдения технологии заготовки, а второй значительно удорожает стоимость готового растительного корма. Перспективным методом является обогащение бактериального препарата полиферментной композицией.

Целью данной работы является исследование влияния комплексного биоконсерванта, содержащего не только консорциум микроорганизмов *Lactobacillus plantarum* и *Lactobacillus casei* в количестве $1 \cdot 10^{11}$ КОЕ/г, но и полиферментный препарат на основе целлюлазы – 300–10 000 ед./г, ксиланазы – 500–70 000 ед./г, пектиназы – 500–15 000 ед./г в соотношении (1–5) : (6,1–10,2) : (1,5–4,4), повышение качества и сохранности растительного корма. Выбранные штаммы молочнокислых бактерий позволяют провести быстрое подкисление силосуемой массы, так как являются мощными продуцентами молочной кислоты и антагонистами по отношению к спорообразующей микрофлоре и маслянокислым бактериям. Ферментная композиция обеспечивает наличие достаточного количества простых сахаров благодаря частичному гидролизу структурных полисахаридов.

Рабочий раствор комплексного биоконсерванта готовили следующим образом. Растворили 5–300 г порошка в 1 л воды при температуре от 20 до 40°C для орошения 1 т зеленой массы. Для удобства закладки в лабораторных условиях рабочий раствор разводили в 10 раз и выдерживали 1 ч для активации сухих молочнокислых бактерий и ферментов.

Готовили опытные образцы люцерны без добавок (контроль), с биопрепаратами «Фербак-Сила Б-1» и «Биоксил», с комплексным биоконсервантом.

В вакуумные пакеты в трех повторениях закладывали измельченную до 3–4 см люцерну, орошенную рабочим раствором соответствующего биоконсерванта, и контроль без добавок. Создавали вакуум, затем пакеты помещали в прохладное темное место без доступа света на 60 дней.

Силос оценивали по внешнему виду (цвет, запах, консистенция), содержанию трудногидролизуемых полисахаридов [25] и органических кислот (молочной, уксусной и масляной кислот – по СТБ 2015-2009 «Зерносежаж. Общие технические условия»). Полученные данные сведены в таблицу.

Показатели качества силоса

Способ силосования	Трудногидролизуемые полисахариды, %	Содержание кислот, %		
		молочной	уксусной	масляной
Без добавок (контроль)	10,8	0,35	0,19	0,8
«Фербак-Сила Б-1» + «Биоксил»	10,7	2,34	0,48	0
<i>Lactobacillus plantarum</i> + <i>Lactobacillus casei</i> + полиферментный препарат	8,4	3,21	0,64	0

На доброкачественность опытных образцов указывает приятный аромат квашеных овощей без признаков затхлости, зеленый цвет без внешних проявлений плесени, сохранность структуры стеблей и листьев.

Одним из важных показателей качества силоса является отсутствие масляной кислоты как результат эффективного подавления жизнедеятельности маслянокислых бактерий. В опытных образцах, кроме контроля, масляная кислота не обнаружена, что соответствует высшему классу по СТБ 1223-2000 «Силос из кормовых растений. Технические условия».

В контрольном образце (без добавок) присутствует масляная кислота в количестве 0,8%, которая придает неприятный вкус и запах растительному корму из-за чего он плохо поедается жвачными животными. Низкое качество силоса сопровождается значительными потерями моносахаридов и протеина до 20%. Маслянокислые бактерии опасны тем, что способны синтезировать токсины и разлагать уже образовавшуюся молочную кислоту, повышая рН силоса. Заготовка методом спонтанного брожения (без использования консервантов) сместило биохимические процессы в сторону гетероферментативного бактериального брожения с преимущественным образованием масляной кислоты.

Лучший результат по образованию молочной кислоты (3,21%) обнаружен в опытном образце с комплексным биоконсервантом, что является показателем эффективности выбранного консорциума штаммов *Lactobacillus plantarum* и *Lactobacillus casei*.

Высокое относительное значение молочной кислоты от общего содержания органических кислот является признаком успешного консервирования и позволяет снизить усиленное образование уксусной кислоты, избыточное содержание которой ухудшает вкус и поедаемость силоса. Перекисленный растительный корм снижает кислотность рубца, чем создает неблагоприятные условия для микробиоты, отвечающей за выработку целлюлозосодержащих ферментов.

Хорошие результаты показали опытные образцы по соотношению органических кислот:

молочной – 83,3% и уксусной – 17,7% с комплексным биоконсервантом, а со смесью «Фербак-Сила Б-1» и «Биоксил» – 83,9 и 17,2% соответственно. Исследуемые консерванты сместили биохимические процессы в сторону молочнокислого брожения при консервировании люцерны, на что указывает отсутствие масляной кислоты и оптимальное соотношение молочной и уксусной кислот.

Усилению силосуемости при биоконверсии бобовых трав способствует и полиферментная композиция благодаря частичному разрушению целлюлозы, гемицеллюлоз и пектиновых веществ в моносахара, которые сбраживаются молочнокислыми бактериями с образованием достаточного количества молочной и частично уксусной кислот. Целлюлаза и ксиланаза значительно повышают активность пектиназы, которая расщепляет пектиновые вещества, открывая доступ ферментам к целлюлозе и гемицеллюлозам. Ксиланаза разрушает водорастворимые и нерастворимые арабиноксиланы в волокнистой фракции клеточной стенки растений, повышая доступность целлюлазы к сырой клетчатке.

Комплексное воздействие ферментов способствует не только снижению содержания трудноусвояемой сырой клетчатки до 8,4%, но и повышению содержания простых сахаров, чем создает благоприятные условия для жизнедеятельности молочнокислых бактерий.

Заключение. На основании результатов работы показано, что применение комплексного биологического консерванта, который содержит не только консорциум микроорганизмов *Lactobacillus plantarum* и *Lactobacillus casei* в количестве $1 \cdot 10^{11}$ КОЕ/г, но и полиферментный препарат на основе целлюлазы – 300–10 000 ед./г, ксиланазы – 500–70 000 ед./г, пектиназы – 500–15 000 ед./г в соотношении (1–5) : (6,1–10,2) : (1,5–4,4), способствует повышению силосуемости люцерны.

Разработанная полиферментная композиция при биоконсервации растительного сырья частично гидролизует структурные полисахариды, что позволяет снизить содержание сырой клетчатки с образованием олиго- и моносахаридов. Наличие в достаточном количестве молочнокислых бактерий позволяет направить

биохимические процессы в сторону молочнокислого брожения. В итоге достигается оптимальное соотношение молочной и уксусной кислот, препятствующих образованию масляной кислоты.

В результате получается высококачественный растительный корм с повышенной

усвояемостью, который служит источником дешевого сырого протеина и простых сахаров, что, в свою очередь, снижает себестоимость рациона крупного рогатого скота и повышает продуктивность молочного и мясного направления.

Список литературы

1. Федорова З. Л., Романенко Л. В. Требования к качеству основных кормов для коров с высокой продуктивностью (обзор) // Генетика и разведение животных. 2016. № 3. С. 3–14.
2. Шурхно Р. А. Свойства штаммов молочнокислых бактерий, используемых для ферментации высокобелковой растительной массы (обзор) // Вестник технологического университета. 2015. № 10. С. 227–232.
3. Таранов М. Т., Сабиров А. Х. Биохимия кормов. М.: Агропромиздат, 1987. 222 с.
4. Герасимов Е. Ю., Иванова О. Н., Кучин Н. Н. Силосование кукурузы // Карельский научный журнал. 2014. № 4. С. 165–169.
5. Завиваев С. Н., Косолапова Е. В., Кучин Н. Н. Результаты исследований силосования галеги (козлятника восточного) с применением комбинированного раствора химического и бактериального препаратов // Вестник НГИЭИ. 2015. № 8. С. 27–40.
6. Jatkauskas J., Vrotniakiene V., Urbsiene D. Effects of a bacterial mix inoculant on grass-legume silage fermentation and nutrition value for the dairy cows // Animal Husbandry: Scientific Articles. 2008. No. 52. P. 51–59.
7. Ермолаева А. Н., Тен О. А., Балпанов Д. С. Эффективность использования штамма пропионовокислых культур *Propionibacterium acidipropionici* при заготовке высококачественного силоса // Биотехнология. Теория и практика. 2011. № 4. С. 85–88.
8. Победнов Ю. А., Мамаев А. А. Эффективность применения бактерий вида *Bacillus subtilis* при силосовании и сенажировании трав // Ветеринарная патология. 2005. № 1. С. 90–96.
9. Гракун В. В., Заневский А. К., Попков Н. А. Техническое обеспечение технологий заготовки высококачественных кормов: рекомендации. Минск: РУП «НПЦ НАН Беларуси по животноводству», 2017. 77 с.
10. Соболев Д. Т. Использование биоконсерванта «Лаксил» для консервирования трудносилоуемых растений и зеленой массы кукурузы // Ученые записки учреждения образования «Витебская ордена «Знак Почета» государственная академия ветеринарной медицины. 2015. Т. 51, № 1–2. С. 101–104.
11. Шурхно Р. А., Гибадуллина Ф. С., Тагиров М. Ш. Интродукция природного штамма *Lactobacillus* sp. RS4 при сенажировании клевера лугового // Достижения науки и техники АПК. 2015. Т. 29, № 5. С. 75–79.
12. Малинина И. И. О пользе ферментов для силоса // Сельскохозяйственные вести. 2013. № 1. С. 42–45.
13. Полиферментная композиция для консервирования многолетних высокобелковых трав: пат. RU 2277345 / Э. В. Удалова, Т. Р. Рышкова, Г. Б. Бравова, В. А. Бондарев, А. А. Панов, М. Б. Никитина, Г. А. Громова, А. А. Анисимов. Опубл. 10.06.2006.
14. Schmidt J. Silierung der Grunluzerne mit zellwandhydrolysierenden Enzym-komplex enthaltenden biologischen Siliermittel // Acta agron. ovariensis, Mosonmagyaraovar. 1993. Vol. 35, no. 2. P. 125–135.
15. Багрин В., Исмаилов А., Назиров З. Силос из зеленой массы // Сельское хозяйство Узбекистана. 1981. № 5. С. 38–39.
16. Seale D. R. Bacterial inoculants as silage additives // J. App. Bacteriol. 1987. Vol. 61. P. 239–269.
17. Кислухина О., Кюдулас И. Биотехнологические основы переработки растительного сырья. Каунас: Технология, 1997. 183 с.
18. Эффективный способ сохранения энергетической питательности люцерны / В. М. Косолапов [и др.] // Доклады Российской академии сельскохозяйственных наук. 2009. № 4. С. 24–25.
19. Клименко В. П. Эффективность смеси Феркона с Биосибом при силосовании и сенажировании козлятника восточного // Зоотехния. 2010. № 2. С. 18–20.
20. Косолапов В. М., Бондарев В. А., Клименко В. П. Эффективность новых технологий приговления кормов из трав // Достижения науки и техники АПК. 2009. № 7. С. 39–42.

21. Косолапов В. М., Бондарев В. А., Клименко В. П. Применение биологических препаратов для приготовления объемистых кормов из высокопротеиновых трав // *Аграрная наука*. 2009. № 6. С. 14–17.
22. Косолапов В. М., Бондарев В. А., Клименко В. П. Перспективы технологии приготовления качественных объемистых кормов из трав // *Аграрная наука*. 2010. № 8. С. 20–23.
23. Пристач Н. В., Цой А. А. Эффективность применения биологической добавки Сил-Олл при заготовке силоса // *Известия Санкт-Петербургского государственного аграрного университета*. 2007. № 6. С. 73–78.
24. Способ силосования трав биологическим консервантом «Фербак-Сил Б-1»: пат. RU 2638188 / Ф. С. Гибадуллина, Ш. К. Шакиров, Р. П. Ибатуллина, М. Ш. Тагиров, Ф. К. Алимова, З. Ф. Фаттахова. Опубл. 12.12.2017.
25. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.

References

1. Fedorova Z. L., Romanenko L. V. Quality requirements for basic feed for cows with high productivity (review). *Genetika i razvedeniye zhivotnykh* [Genetics and animal breeding], 2016, no. 3, pp. 3–14 (In Russian).
2. Shurkhno R. A. Properties of lactic acid bacteria strains used for fermentation of high-protein plant mass (review). *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2015, no. 10, pp. 227–232 (In Russian).
3. Taranov M. T., Sabirov A. Kh. *Biokhimiya kormov* [Feed biochemistry]. Moscow, Agropromizdat Publ., 1987. 222 p. (In Russian).
4. Gerasimov E. Yu., Ivanova O. N., Kuchin N. N. Corn silage. *Karel'skiy nauchnyy zhurnal* [Karelian Scientific Journal], 2014, no. 4, pp. 165–169 (In Russian).
5. Zavivayev S. N., Kosolapova E. V., Kuchin N. N. Results of studies of silage of galega (Eastern goat) with the use of a combined solution of chemical and bacterial preparations. *Vestnik NGIEI* [Bulletin of the NNSUEE], 2015, no. 8, pp. 27–40 (In Russian).
6. Jatkauskas J., Vrotniakiene V., Urbsiene D. Effects of a bacterial mix inoculant on grass-legume silage fermentation and nutrition value for the dairy cows. *Animal Husbandry: Scientific Articles*, 2008, no. 52, pp. 51–59.
7. Yermolayeva A. N., Ten O. A., Balpanov D. S. Efficiency of using propionic acid culture strain *Propionibacterium acidipropionici* when harvesting high-quality silage. *Biotekhnologiya. Teoriya i praktika* [Biotechnology. Theory and practice], 2011, no. 4, pp. 85–88 (In Russian).
8. Pobednov Yu. A., Mamayev A. A. The effectiveness of the use of *Bacillus subtilis* bacteria in the silage and haylage of grasses. *Veterinarnaya patologiya* [Veterinary pathology], 2005, no. 1, pp. 90–96 (In Russian).
9. Grakun V. V., Zanevskiy A. K., Popkov N. A. *Tekhnicheskoye obespecheniye tekhnologiy zagotovki vysokokachestvennykh kormov: rekomendatsii* [Technical support of technologies for harvesting high-quality feed: recommendations]. Minsk, RUP “NPTs NAN Belarusi po zhivotnovodstvu” Publ., 2017. 77 p. (In Russian).
10. Sobolev D. T. The use of the bioconservant “Laxil” for the preservation of hard-to-harvest plants and green mass of corn. *Uchenyye zapiski uchrezhdeniya obrazovaniya “Vitebskaya ordena “Znak Pocheta” gosudarstvennaya akademiya veterinarnoy meditsiny* [Scientific notes of the Educational Institution Vitebsk Order Badge of Honor State Academy of Veterinary Medicine], 2015, vol. 51, no. 1–2, pp. 101–104 (In Russian).
11. Shurkhno R. A., Gibadullina F. S., Tagirov M. Sh. Introduction of a natural strain of *Lactobacillus* sp. RS4 during haylage of meadow clover. *Dostizheniya nauki i tekhniki APK* [Achievements of science and technology AIC], 2015, vol. 29, no. 5, pp. 75–79 (In Russian).
12. Malinina I. I. About the benefits of enzymes for silage. *Sel'skokhozyaystvennyye vesti* [Agricultural news], 2013, no. 1, pp. 42–45 (In Russian).
13. Udalova E. V., Ryshkova T. R., Bravova G. B., Bondarev V. A., Panov A. A., Nikitina M. B., Gromova G. A., Anisimov A. A. Polyfermental composition for preserving perennial high-protein herbs. Patent RU 2277345, 2006 (In Russian).
14. Schmidt J. Silierung der Grunluzerne mit zellwandhydrolysierenden Enzym-komplex enthaltenden biologischen Siliermittel. *Acta agron. ovariensis, Mosonmagyaróvár*, 1993, vol. 35. no. 2, pp. 125–135.

15. Bagrin V., Ismailov A., Nazirov Z. Green mass silage. *Sel'skoye khozyaystvo Uzbekistana* [Agriculture of Uzbekistan], 1981, no. 5, pp. 38–39 (In Russian).
16. Seale D. R. Bacterial inoculants as silage additives. *J. App. Bacteriol.*, 1987, vol. 61, pp. 239–269.
17. Kislukhina O., Kyudulas I. *Biotekhnologicheskiye osnovy pererabotki rastitel'nogo syr'ya* [Biotechnological bases of processing of vegetable raw materials]. Kaunas, Technologiya Publ., 1997. 183 p. (In Russian).
18. Kosolapov V. M., Bondarev V. A., Klimenko V. P., Logutov A. V. An effective way to preserve the energy nutritional value of alfalfa. *Doklady Rossiyskoy akademii sel'skokhozyaystvennykh nauk* [Reports of the Russian Academy of Agricultural Sciences], 2009, no. 4, pp. 24–25 (In Russian).
19. Klimenko V. P. The effectiveness of a mixture of Fercon with Biosib during silage and haylage of the Eastern goat. *Zootekhnika* [Zootechny], 2010, no. 2, pp. 18–20 (In Russian).
20. Kosolapov V. M., Bondarev V. A., Klimenko V. P. The effectiveness of new technologies for the preparation of feed from herbs. *Dostizheniya nauki i tekhniki APK* [Achievements of science and technology AIC], 2009, no. 7, pp. 39–42 (In Russian).
21. Kosolapov V. M., Bondarev V. A., Klimenko V. P. The use of biological preparations for the preparation of bulky feeds from high-protein herbs. *Agrarnaya nauka* [Agricultural science], 2009, no. 6, pp. 14–17 (In Russian).
22. Kosolapov V. M., Bondarev V. A., Klimenko V. P. Prospects of technology for the preparation of high-quality bulky grass feeds. *Agrarnaya nauka* [Agricultural science], 2010, no. 8, pp. 20–23 (In Russian).
23. Pristach N. V., Tsoy A. A. The effectiveness of the use of the biological additive Sil-All in the preparation of silage. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta* [Proceedings of the St. Petersburg State Agrarian University], 2007, no. 6, pp. 73–78 (In Russian).
24. Gibadullina F. S., Shakirov Sh. K., Ibatullina R. P., Tagirov M. Sh., Alimova F. K., Fattakhova Z. F. The method of silage of herbs with a biological preservative “Ferbak-Sil B-1”. Patent RU 2638188, 2017 (In Russian).
25. Obolenskaya A. V., Elnitskaya Z. P., Leohovich A. A. *Laboratornyye raboty po khimii drevesiny i tsellulozy* [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, Ekologiya Publ., 1991. 320 p. (In Russian).

Информация об авторах

Логвинова Эра Викторовна – инженер-технолог. ООО «Фермент» (220062, г. Минск, пр-т Победителей, 117, Республика Беларусь). E-mail: irulent@tut.by

Болтовский Валерий Станиславович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Сverdlova, 13a, Республика Беларусь). E-mail: v-boltovsky@rambler.ru

Information about the authors

Logvinova Era Viktorovna – engineer. OYSK “Ferment” (117, Pobediteley Ave., 220062, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: irulent@tut.by

Boltovskiy Valeriy Stanislavovich – DSc (Engineering), Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v-boltovsky@rambler.ru

Поступила 07.11.2022

УДК 631.35:636.085.51

Э. В. Логвинова¹, В. С. Болтовский²¹ООО «Фермент»²Белорусский государственный технологический университет**ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ БИОХИМИЧЕСКОГО КОНСЕРВАНТА ПРИ ЗАГОТОВКЕ КОРМОВ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

Основным направлением развития кормовой базы жвачных животных является совершенствование методов заготовки трудносилосуемых трав и расширение кормовой базы. Одним из путей достижения может быть включение в рацион крупного рогатого скота малоценного растительного сырья – соломы зерновых и масличных культур. Перспективным методом повышения силосуемости трав в смеси с соломой является применение комплексного биоконсерванта, содержащего консорциум микроорганизмов *Lactobacillus plantarum* и *Lactobacillus casei* и полиферментный препарат на основе целлюлазы, ксиланазы и пектиназы. Для повышения доступности ферментных препаратов к трудногидролизуемым полисахаридным компонентам солому измельчают и пропаривают. Это позволяет частично перевести гемицеллюлозы, целлюлозу и пектиновые вещества в декстрины и моносахара, которые сбраживаются молочнокислыми бактериями главным образом в молочную кислоту. Таким образом, достигается высокий консервирующий эффект, повышается усвояемость сырой клетчатки, улучшаются вкусовые свойства соломы, что повышает ее поедаемость по сравнению с использованием в сухом виде. Заготовка высококачественного корма как самого дешевого источника протеина и усвояемых сахаров позволяет снизить количество дорогостоящих концентратов и включить солому в рацион крупного рогатого скота.

Ключевые слова: растительное сырье, трудносилосуемые травы, разнотравье, силосование, солома, бактериальная закваска, полиферментный препарат, растительный корм.

Для цитирования: Логвинова Э. В., Болтовский В. С. Эффективность применения биохимического консерванта при заготовке кормов на основе растительного сырья // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 1 (265). С. 88–94. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-10.

E. V. Logvinova¹, V. S. Boltovskiy²¹OYSK “Ferment”²Belarusian State Technological University**THE EFFECTIVENESS OF THE USE OF A BIOCHEMICAL PRESERVATIVE IN THE PREPARATION OF FEED BASED ON VEGETABLE RAW MATERIALS**

The main direction of the development of the feed base of ruminants is the improvement of methods of harvesting difficult-to-harvest grasses and the expansion of the feed base. One of the ways to achieve this may be the inclusion in the diet of cattle of low-value vegetable raw materials – straw of cereals and oilseeds. A promising method of increasing the silage capacity of herbs mixed with straw is the use of a complex bioconvert containing a consortium of *Lactobacillus plantarum* and *Lactobacillus casei* microorganisms and a poly-enzyme preparation based on cellulase, xylanase and pectinase. To increase the availability of enzyme preparations to hard-to-hydrolyze polysaccharide components, the straw is crushed and steamed. This makes it possible to partially convert hemicelluloses, cellulose and pectin substances into dextrans and monosaccharides, which are fermented by lactic acid bacteria mainly into lactic acid. Thus, a high preservative effect is achieved, the digestibility of raw fiber increases, the fine properties of straw improve, which increases its digestibility compared to its use in dry form. Harvesting high-quality feed as the cheapest source of protein and digestible sugars allows you to reduce the amount of expensive concentrates and include straw in the diet of cattle.

Keywords: vegetable raw materials, hard-to-digest herbs, motley grass, silage, straw, bacterial starter culture, poly-enzyme preparation, vegetable feed.

For citation: Logvinova E. V., Boltovskiy V. S. The effectiveness of the use of a biochemical preservative in the preparation of feed based on vegetable raw materials. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2023, no. 1 (265), pp. 88–94. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-10 (In Russian).

Введение. В условиях рискованного земледелия актуальным является расширение кормовой базы для развития животноводства. Сложность силосования бобовых и бобово-злаковых трав в оптимальные фазы созревания заключается не только в высоком содержании белка и дефиците простых сахаров, но и высокой влажности. Для удаления свободной воды травы провяливают либо вносят провяленные злаковые культуры, намного реже добавляют солому, так как она снижает питательность растительного корма.

Солома образуется при обмолоте зерна злаковых и масличных культур. Она является грубым кормом с высоким содержанием трудноусваиваемой клетчатки и низким содержанием моносахаридов и протеина. В рационе крупного рогатого скота солома играет роль балластного корма, необходимого для придания надлежащего объема, и нормализует процесс пищеварения при наличии водянистых растительных кормов.

На подстилку для животных, запахивание в землю, постройку коттеджей, утепление ферм и укрытие буртов, на производство удобрений и топлива ориентировочно используется от 20 до 25% от всего объема производства соломы пшеницы [1, 2]. Больше половины остается невостребованной из-за несовершенства традиционных технологий утилизации.

Химический состав соломы неоднороден, колеблется в широком диапазоне и зависит от вида культуры (пшеница, рожь, овес, рапс и т. д.), климатической зоны и времени посева (яровая, озимая мятая, озимая-стерновка). Основными компонентами растительных клеток являются целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин. Трудногидролизуемые полисахариды представлены целлюлозой, которой характерна высокая степень упорядоченности благодаря наличию межмолекулярных водородных связей и вандер-ваальсовых сил притяжения, обеспечивающих агрегацию линейных цепочек в микрофибриллы. Их количество в одной микрофибрилле доходит до сорока [3, 4].

Отходы переработки сельскохозяйственных культур содержат значительное количество (5,0–34,4%) лигнина [3]. Сочетание прочной кристаллической структуры целлюлозы с лигнином увеличивает прочность растительных клеток, а также придает химическую и микробиологическую стойкость соломе.

Наиболее ценной для кормления животных является солома яровых культур по сравнению с озимой, так как содержит меньше клетчатки. Благодаря высокому содержанию сырого протеина и жира отходы яровых культур могут служить полноценной заменой сене низкого качества, в то время как солома озимых отлично

подходит в качестве подстилки для животных и укрытия овощей при закладке в бурты на хранение в осенне-весенний период. Лучше всего использовать солому озимой ржи, так как она выполняет фитосанитарную функцию: благодаря высокому содержанию кальция подавляет развитие патогенной микрофлоры и отпугивает грызунов.

Гречишная солома по питательности близка к яровой, однако быстро плесневеет и может вызывать фагопироз (припухание и покраснение кожи) у животных. Она не нашла широкого применения в кормопроизводстве.

Качество кормов оценивается по уровню общей питательности, содержанию протеина, витаминов и микроэлементов. В кормовом отношении лучшей является солома бобовых вследствие высокого содержания протеина и минеральных веществ, а среди злаковых культур – овсяная и ячменная. При этом ячменная солома по питательности превосходит ржаную и пшеничную, но скармливать ее лучше после тепловой обработки, так как велик риск заражения плесневыми грибами.

Солома тритикале, являясь гибридом пшеницы и озимой ржи, нашла применение в качестве зеленого корма, силоса, сена. Поэтому проблема ее утилизации не стоит так остро.

Грубые корма, такие как солома зерновых культур, лузга подсолнечника, свекловичный жом и кукурузная кочерыжка, обязательно должны присутствовать в рационе животных, так как клетчатка оказывает благотворное влияние на пищеварительные процессы, стимулируя деятельность рубца.

Основная часть. В необработанном виде солома плохо поедается сельскохозяйственными животными, поэтому используют различные методы подготовки к скармливанию.

Наиболее широкое распространение получил физический способ (измельчение, пропаривание), который привлекается простотой в исполнении и не предполагает больших вложений. Он улучшает органолептические показатели, но не повышает питательность. Химический метод способствует частичному разрушению сырой клетчатки и увеличивает доступность компонентов соломы. Биологический метод позволяет не только повысить усвояемость компонентов соломы, но и обогатить белком.

Предобработка соломы на различных видах мельниц (коллоидные, шаровые, вибромельницы), дробилках и дезинтеграторах разрушает кристаллическую структуру целлюлозы, что способствует значительному возрастанию ее реакционной способности и повышению поедаемости сельскохозяйственными животными.

Внесение абразива (5%-ный карбонат натрия) в процессе механической активации позволяет получить более выраженные изменения морфологии клеточных стенок: усиливается их фрагментация, уменьшается размер фрагментов с образованием протяженных трещин размером около 500 нм [5].

Пропаривание соломы размером 1–3 мм в автоклаве позволяет повысить содержание редуцирующих веществ до 3,75% [6]. Запаривание не только улучшает вкусовые качества соломенной резки, которая приобретает приятный хлебный аромат и размягчает структуру, но и уничтожает плесневые грибы.

Смешивание измельченной соломы с зеленой массой кукурузы, свекольной ботвы, рапса, трав ранних фаз вегетации обеспечивает пропитку ее соком растений, обогащая растительный корм витаминами и минеральными веществами. Выделившиеся органические кислоты и ферменты повышают перевариваемость клетчатки и поедаемость соломы по сравнению с использованием в необработанном виде.

Обработка соломы щелочами (известью, аммиаком, каустической и кальцинированной содой) позволяет улучшить ее перевариваемость за счет ослабления и даже разрушения связей и деполимеризации полисахаридов, а также способствует подщелачиванию, что в совокупности создает благоприятные условия для жизнедеятельности целлюлозоразлагающих бактерий в рубце крупного рогатого скота.

Экструдирование измельченной до 15 мм соломы, выдержанной в 20%-ном растворе щелочи 3 ч и смешанной с фуражным зерном, позволяет частично компенсировать дефицит зерна при откорме молодняка животных с неразвитой ферментативной системой [7].

Углеводно-белковый корм можно получить при щелочной обработке соломы тринатрийфосфатом и аммиачной водой с последующей нейтрализацией соляной кислотой при температуре 95–100°C в течение 3 ч. В полученный гидролизат (10–12% моносахаридов) вносят дрожжи, твердый остаток соломы и смешивают [8].

Многоступенчатая технология диспергирования измельченной (2–4 см) ржаной соломы с различной кислотностью (рН 3–4 и 10–11) способствует повышению усвояемости компонентов грубого корма и позволяет включать его в рацион крупного рогатого скота в качестве кормовой добавки [9].

Более мягким способом обогащения соломы белком является гидролиз соломенной резки и льняного жмыха раствором поваренной соли

при температуре 20–30°C с последующей обработкой на валковом диспергаторе [10].

При закладке траншеи в неблагоприятные погодные условия влажность зеленой массы может достигать 80%, что неизбежно приводит к развитию гнилостных и маслянокислых бактерий. В таком случае даже применение химических консервантов не дает нужного эффекта, так как при трамбовке сок вместе с питательными веществами вытекает из траншеи. Поэтому рекомендуется добавлять от 8 до 20% измельченного сена или соломы даже при заготовке легкосилосуемой кукурузной массы [11].

Водоудерживающая способность соломы достигает 300% [5], поэтому внесение всего лишь 10% абсолютно сухой соломенной резки по массе позволяет убрать до 30% свободной влаги.

При силосовании кукурузы (влажностью 74,86%) с нативной соломой в количестве 25% от массы смеси с добавлением целлювиридина ГЗх (целлюлаза – 200 ед./г) с дозировкой 0,009–0,11% от массы силоса [12] получают корм с низкой питательностью. Причиной является высокое содержание малоценной нативной соломы, недоступной действию целлюлазы, и низкая активность фермента.

Внесение полиферментного препарата для повышения усвояемости сырой клетчатки нативной необработанной соломы также крайне неэффективно. Воздействию ферментов препятствует лигнин, который существенно снижает их активность, так как окружает волокна целлюлозы и сорбирует молекулы белка на своей поверхности.

Одним из самых безопасных и эффективных методов предобработки, повышающих реакционную способность компонентов соломы, является предварительное измельчение (растирание).

Механическая активация приводит к появлению крупных фрагментов с трещинами вдоль направления волокон и расслоению клеточных стенок. Уже при первичном измельчении соломы пшеницы в шаровой мельнице до 0,4 мм с последующим гидролизом ферментным препаратом «Целлолюкс-А» степень конверсии достигает 62%. Третье измельчение способствует достижению значения степени конверсии до 95% [13].

Показано, что периодическая механическая обработка соломы кукурузы с новой порцией ферментного препарата позволяет довести конверсию полисахаридов до 90% [13].

Недостатками являются необходимость применения дорогостоящего оборудования и низкая сохранность готового растительного корма.

Установлено [14], что измельченная до 0,2–0,8 мм солома, дополнительно обработанная паром или азотной кислотой, с последующим культивированием микроскопических грибов *Trichoderma lignorum* 534-6-2А и *Chaetomium cellulolyticum* позволяет повысить выход сырого белка.

Наиболее эффективным является комбинированный способ, который подразумевает предварительную подготовку соломы: измельчение и пропаривание с последующим внесением бактериальных и/или ферментных препаратов.

Примером может служить способ приготовления растительного корма из травяной муки и пропаренной соломы с добавлением закваски на основе ферментных препаратов и содержимого рубца жвачных животных [15]. Однако способ отличается высокими затратами труда и времени (запаривание соломы, приготовление закваски).

Целью данной работы является исследование эффективности применения биохимического консерванта при заготовке кормов на основе смеси зеленой массы и соломы. В настоящее время в Республике Беларусь увеличены посевы рапса. Поэтому для расширения кормовой базы крупного рогатого скота при силосовании использовали солому рапса. Биоконсервация смеси зеленой массы разнотравья и пропаренной соломы рапса проводилась с комплексным биоконсервантом на основе консорциума микроорганизмов *Lactobacillus plantarum* и *Lactobacillus casei* в количестве $1 \cdot 10^{11}$ КОЕ/г и полиферментного препарата на основе целлюлазы – 300–10 000 ед./г, ксиланазы – 500–70 000 ед./г, пектиназы – 500–15 000 ед./г в соотношении (1–5) : (6,1–10,2) : (1,5–4,4).

Для приготовления рабочего раствора в 1 л воды с температурой от 20 до 40°C разводили 5–300 г порошка на 1 т силосуемой массы. Для удобства закладки в лабораторных условиях ра-

бочий раствор разводили в 10 раз и выдерживали 1 ч для активации сухих молочнокислых бактерий и ферментов.

Солому рапса измельчали до 3–4 см, пропаривали при 100°C в течение 1–2 ч для уничтожения патогенной микрофлоры, снижения механической прочности соломы и, как следствие, повышения доступности ферментов.

Зеленую массу разнотравья с влажностью свыше 60% измельчали до 3–4 см и орошали биоконсервантом, смешивали с пропаренной соломенной резкой в соотношении (8,5–9,5) : 1, что позволяет предотвратить утечку сока из силоса благодаря высокой гигроскопичности соломы и снизить потери питательных веществ.

Силосование зеленой массы с добавлением соломы более 15% значительно снижает питательность растительного корма из-за наличия прочного трудноперевариваемого лигноцеллюлозного комплекса.

Опытные образцы измельченного разнотравья без добавок (контроль), с рабочим раствором «Биосила» и с рабочим раствором комплексного биоконсерванта закладывали в вакуумные пакеты, а затем удаляли воздух для создания анаэробных условий и помещали в прохладное темное место без доступа света на 60 дней.

Силос оценивали по внешнему виду (цвет, запах, консистенция), содержанию сухого вещества, сырой клетчатки, сырого протеина, сырой золы, кислотности, масляной кислоты (табл. 1), согласно СТБ 1223-2000. Содержание сырой клетчатки, сырого протеина и сырой золы рассчитывали на абсолютно сухое вещество.

Исходная смесь разнотравья и соломы рапса содержала: сухое вещество – 42,2%; сырую клетчатку – 17,9%; сырой протеин – 3,84%; сырую золу – 8,1%; рН 5,6.

Опытные образцы обладали приятным ароматом квашеных овощей, цвет и консистенция характерны исходному сырью.

Таблица 1

Питательная ценность силоса

Способ заготовки	Содержание, %					рН
	Сухое вещество	Сырая клетчатка	Сырой протеин	Сырая зола	Масляная кислота	
Без добавок (контроль)	34,3	18,1	3,28	8,0	0,1	5,0
Ферментный препарат «Биосил»	36,6	17,5	3,35	7,9	0	4,8
<i>Lactobacillus plantarum</i> + + <i>Lactobacillus casei</i> + полиферментный препарат	40,3	16,0	3,65	7,7	0	4,1

Таблица 2

**Потери питательных веществ опытных образцов силоса
по сравнению с исходным сырьем**

Способ заготовки	Содержание, %			
	Сухое вещество	Сырая клетчатка	Сырой протеин	Сырая зола
Силос без добавок	18,7	0	14,6	11,2
Ферментный препарат «Биосил»	13,3	2,2	12,8	22,5
<i>Lactobacillus plantarum</i> + + <i>Lactobacillus casei</i> + поли- ферментный препарат	4,5	10,6	44,9	33,8

Растительный корм с комплексным биоконсервантом на основе *Lactobacillus plantarum* и *Lactobacillus casei* согласно требованиям СТБ 1223-2000 «Силос из кормовых растений. Технические условия» по содержанию сырой золы (11%), сырой клетчатки (25%) и масляной кислоты (0%) соответствовал высшему классу, по сухому веществу (25%) – первому, а по протеину (7%) – третьему. При комплексной оценке качества по СТБ 1223-2000 получился корм второго класса (1,7), но из-за низкого значения сырого протеина был отнесен к третьему классу.

В контрольном образце обнаружено незначительное количество масляной кислоты (0,1%), которое указывает на развитие маслянокислых бактерий, снижающих качество растительного корма. Значение рН (активной кислотности) в образце без добавок не достигло оптимальной величины и составляет 5,0.

Для оценки эффективности предложенного способа силосования был проведен расчет потерь питательных веществ опытных образцов силоса по сравнению с исходным сырьем, который представлен в табл. 2.

В опытном образце с применением комплексного биоконсерванта наблюдались незначительные потери питательных веществ по сравнению с исходным растительным сырьем, которые составили по сухому веществу 4,5%, по сырому протеину 4,9%, по сырой золе 3,8%. Потери сухих веществ в опытных образцах с использованием ферментного препарата «Биосил» и комплексного биоконсерванта составили 13,3 и 4,5% соответственно, по сырому протеину – 12,8 и 4,9% соответственно по сравнению с исходным сырьем. Таким образом, потери питательных веществ были снижены более чем в 2,5 раза по сравнению с применением препарата «Биосил».

Самые высокие потери сухого вещества (18,7%) и сырого протеина (14,6%) обнаружены в силосе без добавок.

Показателем эффективности полиферментного препарата является снижение содержания сырой клетчатки на 10,6%. Комплексное воздействие ферментов способствует повышению содержания простых сахаров, чем создает благоприятные условия для жизнедеятельности молочнокислых бактерий, синтезирующих достаточное количество молочной кислоты. Таким образом, снижается значение рН до оптимального уровня 4,1, эффективно подавляющего жизнедеятельность патогенной микрофлоры, в отличие от силоса с препаратом «Биосил» (рН 4,8).

Предложенный способ силосования разнотравья, включающий использование измельченной и пропаренной соломы рапса, позволяет снизить потери питательных веществ растительного корма до 5%, повысить силосуемость и усвояемость сырой клетчатки.

Для заготовки в силосных сооружениях допускается послойная укладка пропаренной соломы высотой 10–40 см и зеленой массы растительного сырья высотой 30–50 см, уплотнение и орошение каждого слоя раствором комплексного биоконсерванта.

Заключение. Таким образом, комплексный биоконсервант на основе *Lactobacillus plantarum* и *Lactobacillus casei*, обогащенный полиферментной композицией (ксиланазы, целлюлазы, пектиназы), эффективен при заготовке разнотравья в смеси с пропаренной соломенной резкой и позволяет повысить силосуемость растительного корма, снизить потери питательных веществ до 5%, повысить усвояемость сырой клетчатки, улучшить вкусовые свойства соломы рапса по сравнению с использованием в сухом виде.

При закладке в траншею с послойной укладкой зеленой массы трав и соломы рекомендуется обратить внимание на качество последней. Солома, предназначенная для кормовых целей, должна обладать свежим запахом с цветом, характерным данному типу трав, не должна содержать ядовитых растений и земли. Недоброкачественная солома с признаками порчи может

стать источником микотоксинов (которые не разлагаются даже при длительном термическом воздействии), а также патогенной микрофлоры при отклонении от технологии пропаривания. При снижении содержания соломы до 5% допускается орошение только зеленой массы рас-

тительного сырья, которая проводится в процессе уборки.

Предложенный способ дает возможность расширить ассортимент кормовых культур для консервирования растительного сырья и снизить себестоимость рациона крупного рогатого скота.

Список литературы

1. Родькин О. И. Экологическая оценка и потенциал использования соломы зерновых культур в качестве биотоплива // Вестник технологического университета. 2015. № 10. С. 66–76.
2. Быков В. А., Головин В. В., Корольков И. И. Перспективы производства растительно-углеводного корма на основе гидролиза древесины и других растительных материалов // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1982. № 5. С. 4–6.
3. Харина М. В., Терехова Л. М., Емельянов В. М. Состав, структура и перспективы энергоресурсосберегающей переработки соломы злаковых культур // Вестник Казанского технологического университета. 2014. № 24. С. 168–174.
4. Исследование процесса переработки пшеничной соломы в ароматические альдегиды и левулиновую кислоту / В. Е. Тарабанько [и др.] // Химия растительного сырья. 1998. № 3. С. 59–64.
5. Изменение клеточной стенки при механической активации растительной и дрожжевой биомассы / А. Л. Бычков [и др.] // Химия растительного сырья. 2010. № 1. С. 49–56.
6. Предварительная обработка растительного сырья и отходов сельскохозяйственного производства с целью повышения выхода редуцирующих веществ / Р. М. Нуртдинов [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 9. С. 264–267.
7. Способ переработки растительного сырья: пат. RU 2141229 / В. В. Богомолов, О. П. Гончаров, З. И. Данилина, Е. К. Ильюкевич, Г. З. Пальмина, Н. Д. Сурушкин. Оpubл. 20.11.1999.
8. Трофимов А. Н., Белоусов А. М. Получение углеводно-белкового корма на основе соломы // Химия растительного сырья. 2003. № 4. С. 69–72.
9. Способ получения кормовой добавки из грубого растительного сырья: пат. RU 2091039 / В. В. Вольф, А. Н. Панов, Н. Е. Галинуров. Оpubл. 27.09.1997.
10. Способ получения соломобелкового корма для жвачных животных: пат. RU 2268610 / А. Н. Стеблинин, И. Э. Миневиц, А. В. Исакова, А. Л. Григорьева. Оpubл. 27.01.2006.
11. Гракун В. В., Заневский А. К., Попков Н. А. Техническое обеспечение технологий заготовки высококачественных кормов: рекомендации. Минск: РУП «НППЦ НАН Беларуси по животноводству», 2017. 77 с.
12. Способ силосования растительного сырья: пат. ВУ 2004161 / Э. В. Удалова, П. И. Тищенко, Л. В. Рыженко, Г. А. Ахмедов, О. А. Бетерсултанов, В. А. Бондарев, А. А. Симонов, М. В. Фисунов, А. А. Панов, Б. Б. Ицыгин. Оpubл. 15.12.1993.
13. Голязимова О. В., Политов А. А., Ломовский О. И. Механическая активация ферментативного гидролиза лигноцеллюлозы // Химия растительного сырья. 2009. № 2. С. 59–64.
14. Солома – отход агропромышленного комплекса как перспективное сырье для получения кормовых и белковых препаратов / Р. Т. Валеева [и др.] // Вестник технологического университета. 2016. № 6. С. 137–140.
15. Способ приготовления корма из растительного сырья: пат. SU 1287829 / Ю. И. Юдин, К. А. Турганов, М. Н. Деревякин, П. А. Леснов, С. А. Абдиев, И. А. Шнайдер. Оpubл. 07.02.1987.

References

1. Rod'kin O. I. Ecological assessment and the potential of using grain straw as biofuel. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2015, no. 10, pp. 66–76 (In Russian).
2. Bykov V. A., Golovin V. V., Korol'kov I. I. Prospects for the production of vegetable-carbohydrate feed based on the hydrolysis of wood and other plant materials. *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'* [Hydrolysis and wood chemical industry], 1982, no. 5, pp. 4–6 (In Russian).
3. Kharina M. V., Terekhova L. M., Yemel'yanov V. M. Composition, structure and prospects of energy-saving processing of cereal straw. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2014, no. 24, pp. 168–174 (In Russian).
4. Tarabanko V. E., Koropachinskaya N. V., Kudryashev A. V., Pervyshina E. P., Kuznetsov B. N., Polyakov S. V., Zolotukhin V. N. Investigation of the process of processing wheat straw into aromatic

aldehydes and levulinic acid. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 1998, no. 3, pp. 59–64 (In Russian).

5. Bychkov A. L., Korolev K. G., Ryabchikova E. I., Lomovskiy O. I. Changes in the cell wall during mechanical activation of plant and yeast bio-mass. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2010, no. 1, pp. 49–56 (In Russian).

6. Nurtdinov R. M., Valeyeva R. T., Mukhachev S. G., Kharina M. V. Pretreatment of plant raw materials and agricultural waste in order to increase the yield of reducing substances. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2011, no. 9, pp. 264–267 (In Russian).

7. Bogomolov V. V., Goncharov O. P., Danilina Z. I., Il'yukevich E. K., Pal'mina G. Z., Surushkin N. D. Method of processing vegetable raw materials. Patent RU 2141229, 1999 (In Russian).

8. Trofimov A. N., Belousov A. M. Obtaining carbohydrate-protein feed based on straw. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2003, no. 4, pp. 69–72 (In Russian).

9. Volf V. V., Panov A. N., Galinurov N. E. Method for obtaining a feed additive from coarse vegetable raw materials. Patent RU 2091039, 1997 (In Russian).

10. Steblin A. N., Minevich I. E., Isakova A. V., Grigor'yeva A. L. Method of obtaining straw-protein feed for ruminants. Patent RU 2268610, 2006 (In Russian).

11. Grakun V. V., Zanevskiy A. K., Popkov N. A. *Tekhnicheskoye obespecheniye tekhnologiy zagotovki vysokokachestvennykh kormov: rekomendatsii* [Technical support of technologies for harvesting high-quality feed: recommendations]. Minsk, RUP “NPTs NAN Belarusi po zhivotnovodstvu” Publ., 2017. 77 p. (In Russian).

12. Udalova E. V., Tishenkov P. I., Ryzhenok L. V., Akhmedov G. A., Betersultanov O. A., Bondarev V. A., Simonov A. A., Fisunov M. V., Panov A. A., Itsygin B. B. Method of silage of vegetable raw materials. Patent BY 2004161, 1993 (In Russian).

13. Golyazimova O. V., Polotov A. A., Lomovskiy O. I. Mechanical activation of enzymatic hydrolysis of lignocellulose. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2009, no. 2, pp. 59–64 (In Russian).

14. Valeyeva R. T., Krasilnikova O. V., Shurbina M. Yu., Nuretdinova E. I. Straw-waste from the agro-industrial complex as a promising raw material for the production of feed and protein preparations. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2016, no. 6, pp. 137–140 (In Russian).

15. Yudin Yu. I., Turganov K. A., Derevyakin M. N., Lesnov P. A., Abdiyev S. A., Shnayder I. A. Method of preparation of feed from vegetable raw materials. Patent SU 1287829, 1987 (In Russian).

Информация об авторах

Логвинова Эра Викторовна – инженер-технолог. ООО «Фермент» (220062, г. Минск, пр-т Победителей, 117, Республика Беларусь). E-mail: irulent@tut.by

Болтовский Валерий Станиславович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: v-boltovsky@rambler.ru

Information about the authors

Logvinova Era Viktorovna – engineer. OYSK “Ferment” (117, Pobediteley Ave., 220062, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: irulent@tut.by

Boltovskiy Valeriy Stanislavovich – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v-boltovsky@rambler.ru

Поступила 07.11.2022

УДК 678.046.3

**В. В. Боброва¹, Н. Р. Прокопчук¹,
С. А. Ефремов², С. В. Нечипуренко²**

¹Белорусский государственный технологический университет

²Казахский национальный университет имени аль-Фараби

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОД-КРЕМНИСТОГО НАПОЛНИТЕЛЯ В ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ КОМБИНАЦИИ КАУЧУКОВ

Основной целью данной работы являлось установление влияния частичной либо полной замены промышленного малоусиливающего технического углерода марки N772 на углерод-кремнистый наполнитель (УКН) растительного происхождения на основные технологические и эксплуатационные характеристики промышленных эластомерных композиций, предназначенных для изготовления виброизоляторов. Объектами исследования выступали эластомерные композиции на основе комбинации синтетических полиизопренового и полибутадиенового каучуков, содержащих технический углерод и УКН в различном соотношении. Исследование вязкости по Муни резиновых смесей показало, что замена N772 на УКН снижает данный показатель на 8,2–41,7%. Определение кинетических параметров процесса вулканизации резиновых смесей выявило, что при введении УКН происходит незначительное увеличение времени достижения оптимума вулканизации и стойкости резиновых смесей к преждевременной вулканизации по сравнению с композицией, содержащей N772. Определение основных эксплуатационных характеристик исследуемых эластомерных композиций показало, что замена малоусиливающего технического углерода на УКН позволяет получать вулканизаты с требуемыми техническими характеристиками для виброизоляторов по показателям условной прочности при растяжении, относительному удлинению при разрыве, сопротивлению раздиру, твердости по Шору А, относительной остаточной деформации сжатия, стойкости к озонному старению.

Ключевые слова: углерод-кремнистый наполнитель, полиизопреновый каучук, полибутадиеновый каучук, технологические свойства, эксплуатационные показатели, озонное старение, тепловое старение.

Для цитирования: Боброва В. В., Прокопчук Н. Р., Ефремов С. А., Нечипуренко С. В. Применение углерод-кремнистого наполнителя в эластомерных композициях на основе комбинации каучуков // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 1 (265). С. 95–103. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-11.

**V. V. Bobrova¹, N. R. Prokopchuk¹,
S. A. Efremov², S. V. Nechipurenko²**

¹Belarusian State Technological University

²Al-Farabi Kazakh National University

USE OF CARBON-SILICON FILLER IN ELASTOMER COMPOSITIONS BASED ON A COMBINATION OF RUBBERS

The main purpose of this work was to establish the effect of partial or complete replacement of industrial low-reinforcing carbon black grade N772 with carbon-silicon filler (CCF) of plant origin on the main technological and operational characteristics of industrial elastomer compositions intended for the manufacture of vibration isolators. The objects of study were elastomeric compositions based on a combination of synthetic polyisoprene and polybutadiene rubbers containing carbon black and CCF in various proportions. A study of the Mooney viscosity of rubber compounds showed that replacing N772 with CCF reduces this indicator by 8.2–41.7%. Determination of the kinetic parameters of the process of vulcanization of rubber compounds revealed that with the introduction of CCF, there is a slight increase in the time to reach the optimum vulcanization and resistance of rubber compounds to premature vulcanization compared to the composition containing N772. Determination of the main performance characteristics of the studied elastomer compositions showed that the replacement of low-reinforcing carbon black with CCF makes it possible to obtain vulcanizates with the required technical characteristics for vibration insulators in terms of conditional tensile strength, relative elongation at break, tear resistance, Shore A hardness, relative residual compression strain, resistance to ozone aging.

Keywords: carbon-silicon filler, polyisoprene rubber, polybutadiene rubber, technological properties, performance, ozone aging, thermal aging.

For citation: Bobrova V. V., Prokopchuk N. R., Efremov S. A., Nechipurenko S. V. Use of carbon-silicon filler in elastomer compositions based on a combination of rubbers. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2023, no. 1 (265), pp. 95–103. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-11 (In Russian).

Введение. Важнейшими компонентами эластомерных композиций, влияющими на свойства вулканизатов, являются наполнители. Растущий спрос и строгие требования к производимой продукции активизируют поиск новых наполнителей. В соответствии с данной тенденцией проводятся многочисленные исследования с целью показать, что характеристики натуральных возобновляемых продуктов или промышленных отходов (хитин [1], яичная скорлупа [2], целлюлоза [3], жомовое волокно [4], зола рисовой шелухи [5]) сравнимы с коммерческими наполнителями, такими как тальк, белая сажа или кремнезем [6]. Кроме того, доступность, малый вес, низкая стоимость и удовлетворительные механические показатели делают натуральные продукты хорошей альтернативой синтетическим наполнителям [7, 8].

Рисовая шелуха относится к отходам сельскохозяйственной промышленности с незначительной коммерческой ценностью. Данный аспект связан с тем, что шелуха имеет высокую устойчивость к разложению в земле и низкую питательную ценность. В то же время рисовая шелуха характеризуется низкой теплотворной способностью и высокой зольностью при сжигании [9]. Зола рисовой шелухи является промышленным отходом, который получают путем сжигания рисовой шелухи и стебля. Она содержит примерно 55–97% кремнезема в частично кристаллической и аморфной формах в зависимости от условий предварительной термообработки и является важным возобновляемым источником кремнезема [10, 11].

Ввиду своего химического состава зола рисовой шелухи имеет как углеродную, так и кремниевую фракции [12], что в свою очередь может послужить основанием для дальнейших исследований ее в качестве наполнителя для эластомерных композиций.

Основная часть. Цель данной работы – установление влияния замены малоусиливающего технического углерода марки N772 углерод-кремнистым наполнителем (УКН) в различных дозировках на основные технологические и эксплуатационные свойства эластомерных композиций на основе комбинации каучуков общего назначения, предназначенных для изготовления виброизоляторов для автотракторной техники.

В качестве объектов исследования выступали наполненные эластомерные композиции на основе комбинации синтетического полиизопренового (СКИ-3) и полибутадиенового (СКД) каучуков (табл. 1).

В экспериментах использовался углерод-кремнистый наполнитель растительного происхождения – материал, полученный путем карбонизации в пиролизной смеси рисовой шелухи и стеблей без доступа кислорода при 550–600°C [12].

Наполнение смесей осуществляли техническим углеродом марки N772 и УКН в различном соотношении, мас. ч. / 100 мас. ч. каучука: 0 / 40, 10 / 30, 20 / 20, 30 / 10, 40 / 0.

Таблица 1

Рецептура эластомерных композиций на основе СКИ-3 + СКД

Наименование ингредиентов	Содержание ингредиентов, мас. ч. / 100 мас. ч. каучука
СКИ-3	75,00
СКД	25,00
Сера	2,25
Ускорители вулканизации	0,60
Белила цинковые	45,50
Антикорчинг	0,80
Противостарители	5,20
Наполнители:	
– N220	40,00
– N772	40,00
Стеариновая кислота	2,00
<i>Итого</i>	236,35

Вязкость по Муни определяли методом ротационной вискозиметрии в соответствии с ГОСТ Р 54552–2011 [13], кинетические параметры вулканизации – по ГОСТ 12535–84 [14]. Взаимодействие наполнитель – каучук оценивали на основании расчета эффекта Пейна на приборе RPA 2000 согласно ASTM D6601–02 [15]. Испытание проводилось в течение 3 мин при температуре 100°C. В ходе испытания определялись: модуль эластичности при малых амплитудах деформации G'_{δ} (1%) и модуль сдвига при большой деформации G'_{∞} (100%). Разность данных показателей – комплексный динамический модуль G'_{δ} , который количественно характеризует эффект Пейна и отображает качество распределения наполнителя в объеме эластомерной матрицы. Чем ниже показатель комплексного динамического модуля, тем более эффективно и равномерно распределен наполнитель в объеме эластомерной матрицы. Упруго-прочностные свойства при растяжении определяли в соответствии с ГОСТ 270–75 [16]. Стойкость резин к термическому старению в среде воздуха при температуре (100 ± 2)°C в течение (72 ± 1) и (120 ± 1) ч

оценивали по ГОСТ 9.024–74 [17]. Стойкость резин к старению при статической деформации сжатия определяли согласно ГОСТ 9.029–74 [18]. Стойкость резин к озонному старению проводили при статической деформации растяжения (10%) в среде азонируемого воздуха при заданных концентрации азота $((5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}\%)$ и температуре 50°C по ГОСТ 9.026–74 [19]. Твердость по Шору А оценивали в соответствии с ГОСТ 263–75 [20], сопротивление раздиру – согласно ГОСТ 262–93 [21]. Стойкость композиций к воздействию жидких агрессивных сред определяли по изменению массы образцов после выдержки в стандартной жидкости в соответствии с ГОСТ 9.030–74 (метод А) [22].

Применение в рецептурах эластомерных композиций новых наполнителей может оказывать существенное влияние на пластозластические свойства резиновых смесей и, прежде всего, на вязкость по Муни резиновых смесей. Для прогнозирования параметров переработки эластомерных композиций наибольший интерес представляет определение вязкости по Муни, которая в свою очередь характеризует энергоёмкость процесса переработки резиновых смесей и качество готовой продукции. При испытаниях наполненных резиновых смесей на ротационных вискозиметрах после прогрева наблюдается пиковый рост крутящего момента или начальная вязкость по Муни (M_{\max}), которая рассматривается как проявление эластической деформации сетчатой структуры в наполненной резиновой смеси, которая при достижении критических деформаций разрушается на отдельные фрагменты с последующим развитием процессов вязкого течения композиции [23].

Результаты исследований вязкости резиновых смесей на основе СКИ-3 + СКД с УКН представлены в табл. 2.

Таблица 2

Вязкость по Муни резиновых смесей на основе СКИ-3 + СКД

Соотношение УКН / N772	Начальная вязкость резиновой смеси, усл. ед. Муни	Вязкость резиновой смеси, усл. ед. Муни
0 / 40	94,3	70,8
10 / 30	86,8	65,0
20 / 20	81,4	55,5
30 / 10	75,3	49,6
40 / 0	67,1	41,3

Результаты свидетельствуют, что частичная и полная замена N772 на исследуемый наполнитель снижает начальную вязкость резиновых смесей на 8,0–28,8% с увеличением содержания УКН в объеме эластомерной матрицы. Установленный

характер изменения M_{\max} для композиций с различным соотношением наполнителей обусловлен способностью УКН оказывать влияние на взаимодействие частиц наполнителя друг с другом [24].

Снижение вязкости по Муни резиновых смесей, содержащих УКН, может быть связано с тем, что размер частиц УКН составляет 12 мкм, а технического углерода марки N772 – 6 мкм [12]. При разнице в объемах частиц в 8 раз существенно уменьшается способность к образованию цепочечных структур смеси наполнителя, а следовательно, физических взаимодействий наполнитель – каучук. Подвижность сегментов макромолекул эластомерной матрицы увеличивается, сдвиговые деформации ее возрастают, облегчается перемещение макромолекул друг относительно друга, вязкость снижается. Это является положительным результатом, так как снижение вязкости резиновых смесей, наполненных УКН, приводит к сокращению энергозатрат на переработку эластомерных композиций в сравнении со смесями, наполненными техническим углеродом. На снижение вязкости смесей может также влиять меньшее число активных центров на поверхности частиц УКН по сравнению с частицами N772.

С целью установления влияния УКН на взаимодействие полимер – наполнитель проводили оценку уровня сетчатой структуры наполнителя в объеме полимерной матрицы, используя комплексный динамический модуль (эффект Пейна). Основная причина снижения модуля сдвига состоит в разрушении вторичной сетки агломератов наполнителя, а также физических связей наполнитель – каучук. Величина эффекта Пейна коррелирует со степенью разрушения цепочечных структур, а величина максимального за цикл деформации модуля – с вязкостью материала в начале нагружения [23].

В табл. 3 приведены результаты определения модулей сдвига в резиновых смесях на основе комбинации каучуков СКИ-3 + СКД, наполненных УКН / N772 в различном соотношении.

Таблица 3

Модули сдвига эластомерной матрицы на основе СКИ-3 + СКД

Соотношение УКН / N772	G'_0 , кПа	G'_∞ , кПа	G' , кПа
0 / 40	1930,1	118,6	1811,5
10 / 30	1331,7	91,4	1240,2
20 / 20	933,6	82,3	851,4
30 / 10	536,2	65,2	471,0
40 / 0	677,7	70,3	607,5

Примечание. G'_0 – модуль эластичности при 1%, кПа; G'_∞ – модуль сдвига при 100%, кПа; G' – комплексный динамический модуль, кПа.

Полученные результаты исследования позволяют сделать вывод, что в случае комбинации полярных каучуков частичная и полная замена малоусиливающего технического углерода УКН приводит к снижению значения комплексного динамического модуля за счет уменьшения энергии взаимодействия частиц наполнителей друг с другом. Для резиновой смеси на основе комбинации каучуков СКИ-3 + СКД, не содержащей УКН, значение комплексного динамического модуля составляет 1811,5 кПа, а для смесей, содержащих УКН, значение G' находится в пределах 607,5–1240,0 кПа. Из полученных данных следует, что введение исследуемого наполнителя в резиновую смесь снижает как модуль эластичности, так и модуль сдвига, что обуславливает ослабление взаимодействия наполнитель – каучук. Данные результаты подтверждаются ранее описанными испытаниями начальной вязкости резиновых смесей.

Вулканизация является заключительным этапом процесса изготовления изделий, который включает в себя сшивание макромолекул каучука химическими связями с образованием пространственной вулканизационной сетки [23]. В табл. 4 представлены результаты исследований кинетики вулканизации резиновых смесей на основе СКИ-3 + СКД с различным соотношением наполнителей.

Таблица 4

Кинетические параметры вулканизации резиновых смесей на основе СКИ-3 + СКД

Соотношение УКН / N772	M_L , дН · м	M_H , дН · м	t_{S2} , мин	t_{90} , мин	R_V , дН · м/мин	ΔM , дН · м
0 / 40	9,9	50,9	3,8	10,2	11,3	41,0
10 / 30	7,9	47,9	3,9	10,3	11,4	40,0
20 / 20	6,3	42,8	4,0	10,4	10,0	36,5
30 / 10	5,4	39,3	4,0	10,7	9,2	33,9
40 / 0	4,9	35,2	4,0	10,7	8,4	30,3

Примечание. M_L – минимальный крутящий момент, дН · м; M_H – максимальный крутящий момент, дН · м; t_{S2} – время начала вулканизации, определяемое увеличением минимального крутящего момента на 2 дН · м, мин; t_{90} – время достижения оптимальной степени вулканизации, мин; R_V – показатель скорости вулканизации, дН · м/мин; ΔM – разность между максимальным и минимальным крутящими моментами, дН · м.

Анализ кинетических параметров процесса вулканизации показал, что частичная и полная замена технического углерода марки N772 исследуемым УКН приводит к снижению показателей M_L на 20,2–50,5% по сравнению с композицией, наполненной только техническим углеродом. Полученные результаты согласуются с характером изменения вязкости по Муни резиновых смесей на основе данной комбинации каучуков. Следует отметить, что частичная и полная замена N772

на УКН увеличивает (на 5,2%) время начала процесса вулканизации, т. е. повышается стойкость к подвулканизации, о чем свидетельствует показатель (t_{S2}) времени увеличения минимального крутящего момента на 2 единицы. В то же время значение времени достижения оптимальной степени вулканизации для резиновых смесей, содержащих УКН, практически такое же, как и у смесей, наполненных только техническим углеродом. Так, в случае введения наполнителей УКН / N772 в соотношении 40 / 0 значение t_{90} составляет 10,7 мин, а для образца, наполненного только N772, показатель t_{90} равен 10,2 мин (изменение времени достижения оптимальной степени вулканизации составляет 2,9%).

По разности максимального и минимального крутящих моментов (ΔM) можно косвенно судить о плотности сшивания вулканизатов [24]. Установлено, что данный показатель в наибольшей степени уменьшается (на 26,3%) при полной замене технического углерода марки N772 на УКН в дозировке 40 мас. ч. по сравнению с образцом, наполненным только N772 (30,3 дН · м). При этом введение УКН в количестве 10 мас. ч. оказывает минимальное влияние на данный показатель (снижение составляет 2,7%). Уменьшение ΔM , вероятно, обусловлено низким уровнем дисперсности УКН и агрегацией частиц наполнителя в каучуке, что может затормаживать образование поперечных связей.

Таким образом, результаты исследований кинетики вулканизации резиновых смесей на основе СКИ-3 + СКД показали, что частичная и полная замена технического углерода марки N772 на УКН повышает стойкость резиновых смесей к преждевременной подвулканизации, при этом значительно увеличивается время достижения оптимальной степени вулканизации резиновых смесей.

Результаты определения физико-механических характеристик резин на основе комбинации каучуков СКИ-3 + СКД, наполненных исследуемым наполнителем в различной дозировке, представлены в табл. 5.

Таблица 5

Физико-механические характеристики исследуемых резин на основе СКИ-3 + СКД

Соотношение УКН / N772	f_p , МПа	ϵ_p , %	T_s , кН/м	Твердость по Шору А, усл. ед. Шор
0 / 40	13,9	420	81	76
10 / 30	13,2	420	76	76
20 / 20	13,2	430	75	74
30 / 10	12,6	470	70	70
40 / 0	12,0	490	67	68

Примечание. f_p – условная прочность при растяжении, МПа; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве, %; T_s – сопротивление раздиру, кН/м.

Установлено, что применение исследуемого УКН в составе эластомерных композиций на основе СКИ-3 + СКД увеличивает показатель относительного удлинения при разрыве до 15,7% в сравнении с резиной, наполненной только N772. В то же время показатель условной прочности при растяжении уменьшается на 5,0–13,7%. Это в свою очередь связано с увеличением содержания в эластомерной матрице наполнителя низкой дисперсности, что вызывает снижение межмолекулярного взаимодействия участков макромолекул между узлами сетки, что в свою очередь приводит к деформированию сетки и, как следствие, снижению прочностных показателей. Выявлено, что при замене технического углерода исследуемым наполнителем в дозировках до 20 мас. ч. значительно уменьшается показатель сопротивления раздиру, дальнейшее увеличение содержания УКН в эластомерной композиции снижает данный показатель на 13,5–17,3%. Определение твердости исследуемых эластомерных композиций выявило, что увеличение содержания УКН в вулканизатах свыше 20 мас. ч. приводит к получению резин с меньшей (7,9–10,5%) твердостью по сравнению с композициями, наполненными N772. Исследуемая резиновая смесь на основе комбинации каучуков СКИ-3 + СКД предназначена для изготовления виброизоляторов, которые в соответствии с ГОСТ 32586–2013 на данный вид изделий [25] должны обладать такими техническими характеристиками, как показатель условной прочности при растяжении – не менее 12 МПа, относительное удлинение при растяжении – не менее 300%, сопротивление раздиру – не менее 30 и твердость по Шору А – от 65 до 80 усл. ед. Шор.

Сравнительный анализ физико-механических характеристик исследуемых эластомерных композиций показал, что полная замена малоактивного технического углерода марки N772 углерод-кремнистым наполнителем растительного происхождения приводит к получению резин, соответствующих техническим требованиям на изделия, изготавливаемые из них.

Одной из основных причин изменения различных свойств эластомерных композиций под воздействием повышенных температур является окисление и образование радикалов [26]. Стойкость вулканизатов на основе СКИ-3 + СКД с исследуемым наполнителем к тепловому старению оценивалась по изменению условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве (S_e) после старения в воздушной среде (табл. 6).

Результаты определения изменения упруго-прочностных показателей резин на основе СКИ-3 + СКД после теплового старения показали, что применение УКН в составе эластомерной композиции приводит к снижению условной

прочности при растяжении, но наибольшему сохранению эластических свойств вулканизатов. Следует отметить, что исследуемые резины, наполненные УКН, после теплового старения имеют более высокие значения относительного удлинения при разрыве по сравнению с резиной с техническим углеродом. Характер изменения упруго-прочностных показателей резин при нормальных условиях и в процессе теплового старения может быть обусловлен, прежде всего, структурой и природой вулканизационной сетки.

Таблица 6

Изменение упруго-прочностных показателей после теплового старения резин на основе СКИ-3 + СКД

Соотношение УКН / N772	S_e , %	S_σ , %	S_e , %	S_σ , %
	после 72 ч		после 120 ч	
0 / 40	-51,8	-74,8	-56,1	-77,4
10 / 30	-47,7	-71,2	-52,3	-76,6
20 / 20	-53,0	-68,9	-63,6	-79,5
30 / 10	-53,2	-67,7	-61,1	-77,8
40 / 0	-53,3	-64,0	-61,7	-77,6

Примечание. S_e – изменение условной прочности при растяжении, %; S_σ – изменение относительного удлинения при разрыве, %.

В табл. 7 представлены результаты исследования по определению количества поперечных связей на 1 см³ исследуемых вулканизатов на основе комбинации каучуков СКИ-3 + СКД до и после теплового старения.

Таблица 7

Показатель плотности поперечного сшивания резин на основе СКИ-3 + СКД

Соотношение УКН / N772	$n \cdot 10^{-20}$, см ⁻³		
	до старения	после 72 ч старения	после 120 ч старения
0 / 40	1,3	1,7	2,0
10 / 30	1,5	1,8	1,9
20 / 20	1,2	1,6	1,9
30 / 10	1,2	1,5	1,6
40 / 0	1,0	1,4	1,5

Примечание. n – количество поперечных связей в 1 см³ вулканизата, см⁻³.

Анализ представленных данных до старения выявил, что введение УКН в дозировке 10 мас. ч. приводит к увеличению на 15,4% количества поперечных связей резин на основе комбинации каучуков СКИ-3 + СКД по сравнению с композицией, наполненной техническим углеродом марки N772. При введении исследуемого наполнителя в дозировках от 20 до 40 мас. ч. наблюдается снижение данного показателя на 7,7–23,0%,

что согласуется с данными кинетических параметров процесса вулканизации. Снижение показателя n , вероятно, и обуславливает более высокие эластические показатели вулканизатов как до, так и после теплового старения.

Озонное старение резин – это один из видов коррозионного растрескивания, которое наблюдается при действии химически или физически активных сред на напряженные материалы. Растягивающие напряжения возникают в резинах при статическом или динамическом одномерном или двумерном растяжении или при деформации сдвига. Механизм озонного старения заключается в резком ускорении разрушения напряженных резин, обусловленном присоединением озона по кратным связям макромолекул каучука [27]. Озоностойкость резин с различной дозировкой УКН оценивалась по изменению коэффициента озонного старения исследуемых резин на основе комбинации каучуков СКИ-3 + СКД с различным соотношением УКН / N772 (рис. 1).

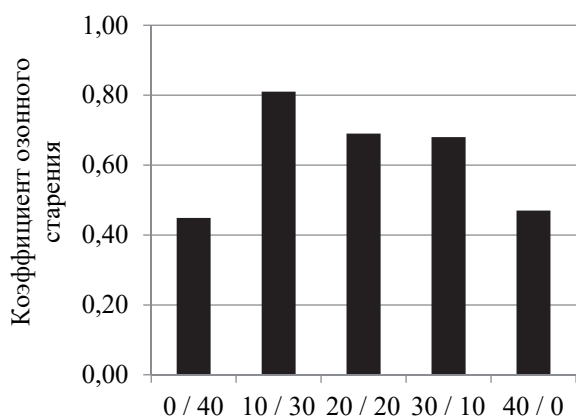


Рис. 1. Зависимость изменения коэффициента озонного старения резин на основе СКИ-3 + СКД от дозировки УКН

Выявлено, что использование в эластомерных композициях УКН приводит к повышению стойкости резин к воздействию озона в 1,8 раза по сравнению с композициями, не содержащими исследуемый наполнитель. Это в свою очередь, вероятно, связано с химической инертностью изучаемого наполнителя по отношению к агрессивной среде. Усиливающие наполнители имеют на своей поверхности активные в химическом отношении свободные радикалы, которые в свою очередь взаимодействуют с окислительными средами. Интенсивность данного взаимодействия, а также его характер влияют на стойкость резин к агрессивным средам [27]. Кроме того, повышенная эластичность участков макромолекул между узлами пространственной сетки обуславливает снижение механических напряжений на химических связях в макромолекулах из-за их релаксации

после растяжения образцов, в результате чего данные связи более устойчивы к действию озона.

На рис. 2 представлены результаты влияния замены N772 углерод-кремнистым наполнителем на показатель относительной остаточной деформации сжатия (ООДС) исследуемых вулканизатов (рис. 2).

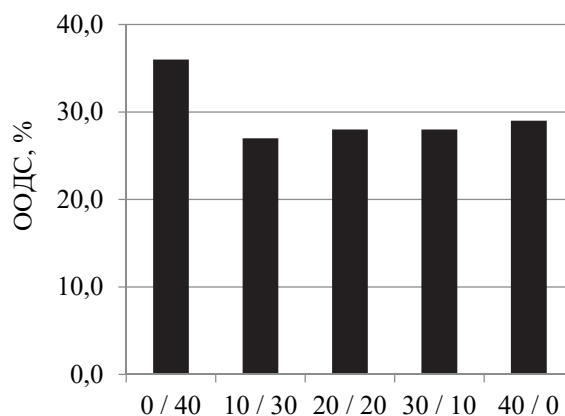


Рис. 2. Относительная остаточная деформация сжатия резин на основе СКИ-3 + СКД с УКН

Сравнительный анализ полученных данных показал, что при замене технического углерода марки N772 на УКН происходит увеличение ООДС на 19,4–25,0%. Так, для эластомерных композиций, наполненных N772, данный показатель составляет 36,0%, а для вулканизатов, содержащих наполнители УКН / N772 в соотношении 10 / 30, – 27,0%. Выявленный характер изменения ООДС исследуемых резин на основе комбинации каучуков, содержащих УКН, обусловлен повышенной эластичностью участков макромолекул между узлами сетки, что способствует обратному возвращению к исходной конфигурации до сжатия, т. е. снижению ООДС.

Заключение. Использование углерод-кремнистого наполнителя растительного происхождения в качестве замены промышленного малоусиливающего технического углерода марки N772 приводит к снижению вязкости эластомерных композиций, что в свою очередь сократит энергозатраты на переработку резиновых смесей; способствует повышению стойкости вулканизатов к преждевременной подвулканизации, к действию повышенных температур и озона; снижению относительной остаточной деформации сжатия вулканизатов.

Кроме того, замена технического углерода марки N772 на углерод-кремнистый наполнитель растительного происхождения в эластомерных композициях на основе комбинации каучуков СКИ-3 + СКД, предназначенных для изготовления виброизоляторов, позволяет получать вулканизаты с заданным комплексом свойств по техническим характеристикам на данное изделие.

Список литературы

1. Crab Shell Chitin Whiskers Reinforced Natural Rubber Nanocomposites. 3. Effect of Chemical Modification of Chitin Whiskers / N. K. Gopalan [et al.] // *Biomacromolecules*. 2003. Vol. 4. P. 1835–1842. DOI: 10.1021/bm030058g.
2. Effect of eggshell and silk fibroin on styrene – ethylene/butylene – styrene as bio-filler / D. J. Kang [et al.] // *Materials and Design*. 2010. Vol. 31. P. 2216–2219.
3. Strong Nanocomposite Reinforcement Effects in Polyurethane Elastomer with Low Volume Fraction of Cellulose Nanocrystals / A. Pei [et al.] // *Macromolecules*. 2011. Vol. 44, no. 11. P. 4422–4427. DOI: 10.1021/ma200318k.
4. Use of bagasse fiber ash as secondary filler in silica or carbon black filled natural rubber compound / S. Kanking [et al.] // *Materials and Design*. 2012. Vol. 12. P. 74–82. DOI: 10.1016/j.matdes.2012.04.042.
5. Self-assembled lignin-silica hybrid material derived from rice husks as the sustainable reinforcing fillers for natural rubber / B. Xue [et al.] // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020. Vol. 145. P. 410–416. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.182.
6. Marcovich N. E., Aranguren M. I., Reboredo M. M. Modified woodflour as thermoset fillers. Part I: Effect of the chemical modification and percentage of filler on the mechanical properties // *Polymer*. 2001. Vol. 42, no. 2. P. 815–825. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00286-X.
7. Kumar R., Singh T., Singh H. Solid waste-based hybrid natural fiber polymeric composites // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2015. Vol. 34, no. 23. P. 1979–1985. DOI: 10.1177/0731684415599596.
8. Ezenkwa O. E., Hassan A., Samsudin S. A. Influence of different surface treatment techniques on properties of rice husk incorporated polymer composites // *Reviews in Chemical Engineering*. 2020. Vol. 3. P. 1–24. DOI: 10.1515/revce-2019-0027.
9. Optimum rice husk ash content and bacterial concentration in selfcompacting concrete / F. Ameri [et al.] // *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 222. P. 796–813. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.06.190.
10. Chaudhary D. S., Jollands M. C., Cser F. Understanding rice hull ash as fillers in polymers: A review // *Silicon Chemistry*. 2002. Vol. 1, no. 4. P. 281–289. DOI: 10.1023/B:SILC.0000018361.66866.80.
11. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials / N. Soltani [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. 2015. Vol. 264. P. 899–935. DOI: 10.1016/j.cej.2014.11.056.
12. Углерод-кремнистый наполнитель для эластомерных композиций / В. В. Боброва [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2022. № 1 (253). С. 89–95.
13. Каучуки и резиновые смеси. Определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни: ГОСТ Р 54552–2011. М.: Стандартинформ, 2018. 27 с.
14. Смеси резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре: ГОСТ 12535–84. М.: Изд-во стандартов, 1985. 33 с.
15. Standard test method for rubber properties – measurement of cure and after-cure dynamic properties using a rotorless shear rheometer: ASTM D6601–02 (2008). URL: <http://www.astm.org> (data of access: 28.06.2016).
16. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении: ГОСТ 270–75. М.: Изд-во стандартов, 1975. 29 с.
17. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению: ГОСТ 9.024–74. М.: Изд-во стандартов, 1974. 12 с.
18. Методы испытаний на стойкость к старению при статической деформации сжатия: ГОСТ 9.029–74. М.: Изд-во стандартов, 1982. 7 с.
19. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы ускоренных испытаний на стойкость к озонному и термосветоозонному старению: ГОСТ 9.026–74. М.: Изд-во стандартов, 1976. 17 с.
20. Метод определения твердости по Шору А: ГОСТ 263–75. М.: Изд-во стандартов, 1989. 7 с.
21. Резина. Определение сопротивления раздиру (раздвоенные, угловые и серповидные образцы): ГОСТ 262–93. М.: Изд-во стандартов, 1995. 11 с.
22. Резины. Методы испытаний на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред: ГОСТ 9.030–74. М.: Стандартинформ, 2006. 10 с.
23. Гришин Б. С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития: монография. Казань: КНИТУ, 2016. 420 с.
24. Овчаров В. И., Бурмистр М. В., Тютин В. А. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация. М.: Сант-ТМ, 2001. 400 с.
25. Виброизоляторы резиновые и резиноармированные для автотракторной техники: ГОСТ 32586–2013. М.: Стандартинформ, 2013. 48 с.

26. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Киров: ВятГУ; Омск: филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.
27. Зуев Ю. С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М.: Химия, 1972. 229 с.

References

1. Gopalan N. K., Dufrense A., Gandini A., Belgacem M. N. Crab Shell Chitin Whiskers Reinforced Natural Rubber Nanocomposites. 3. Effect of Chemical Modification of Chitin Whiskers. *Biomacromolecules*, 2003, vol. 4, pp. 1835–1842. DOI: 10.1021/bm030058g.
2. Kang D. J., Pal K., Park S. J., Bang D. S., Kim J. K. Effect of eggshell and silk fibroin on styrene – ethylene/butylene – styrene as bio-filler. *Materials and Design*, 2010, vol. 31, pp. 2216–2219.
3. Pei A., Malho J. M., Ruokolainen J., Zhou Q., Berglund L. A. Strong Nanocomposite Reinforcement Effects in Polyurethane Elastomer with Low Volume Fraction of Cellulose Nanocrystals. *Macromolecules*, 2011, vol. 44, no. 11, pp. 4422–4427. DOI: 10.1021/ma200318k.
4. Kanking S., Niltui P., Wimolmala E., Sombatsompop N. Use of bagasse fiber ash as secondary filler in silica or carbon black filled natural rubber compound. *Materials and Design*, 2012, vol. 12, pp. 74–82. DOI: 10.1016/j.matdes.2012.04.042.
5. Xue B., Wang X., Yu L., Di B., Chen Z., Zhu Y., Liu X. Self-assembled lignin-silica hybrid material derived from rice husks as the sustainable reinforcing fillers for natural rubber. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, vol. 145, pp. 410–416. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.182.
6. Marcovich N. E., Aranguren M. I., Reboredo M. M. Modified woodflour as thermoset fillers. Part I: Effect of the chemical modification and percentage of filler on the mechanical properties. *Polymer*, 2001, vol. 42, no. 2, pp. 815–825. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00286-X.
7. Kumar R., Singh T., Singh H. Solid waste-based hybrid natural fiber polymeric composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2015, vol. 34, no. 23, pp. 1979–1985. DOI: 10.1177/0731684415599596.
8. Ezenkwa O. E., Hassan A., Samsudin S. A. Influence of different surface treatment techniques on properties of rice husk incorporated polymer composites. *Reviews in Chemical Engineering*, 2020, vol. 3, pp. 1–24. DOI: 10.1515/revce-2019-0027.
9. Ameri F., Shoaie P., Bahrami N., Vaezi M., Ozbakkaloglu T. Optimum rice husk ash content and bacterial concentration in selfcompacting concrete. *Construction and Building Materials*, 2019, vol. 222, pp. 796–813. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.06.190.
10. Chaudhary D. S., Jollands M. C., Cser F. Understanding rice hull ash as fillers in polymers: A review. *Silicon Chemistry*, 2002, vol. 1, no. 4, pp. 281–289. DOI: 10.1023/B:SILC.0000018361.66866.80.
11. Soltani N., Bahrami A., Pech-Canul M. I., González L. A. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 264, pp. 899–935. DOI: 10.1016/j.cej.2014.11.056.
12. Bobrova V. V., Prokopchuk N. R., Efremov S. A., Nechipurenko S. V. Carbon-silicon filler for elastomer compositions. *Trudy BGTU [Proceedings of BSTU]*, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geocology, 2022, no. 1 (253), pp. 89–95 (In Russian).
13. GOST R 54552–2011. Rubbers and rubber compounds. Determination of viscosity, stress relaxation and scorch characteristics using a Mooney viscometer. Moscow, Standartinform Publ., 2018. 27 p. (In Russian).
14. GOST 12535–84. A mixture of rubber. Method for the determination of vulcanization characteristics vulcameter. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1985. 33 p. (In Russian).
15. ASTM D6601–02 (2008). Standard test method for rubber properties – measurement of cure and after-cure dynamic properties using a rotorless shear rheometer. Available at: <http://www.astm.org> (accessed 28.06.2016).
16. GOST 270–75. Method for determining elastic-strength properties under tension. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1975. 29 p. (In Russian).
17. GOST 9.024–74. Unified system of protection against corrosion and aging. Rubber. Test methods for resistance to thermal aging. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1974. 12 p. (In Russian).
18. GOST 9.029–74. Test methods for aging resistance under static compression deformation. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1982. 7 p. (In Russian).
19. GOST 9.026–74. Unified system of protection against corrosion and aging. Rubber. Methods of accelerated tests for resistance to ozone and thermal light-ozone aging. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1976. 17 p. (In Russian).
20. GOST 263–75. Shore A hardness determination method. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1989. 7 p. (In Russian).
21. GOST 262–93. Rubber. Determination of tear resistance (bifurcated, angular and crescent-shaped samples). Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1995. 11 p. (In Russian).

22. GOST 9.030–74. Rubber. Test methods for resistance in an unstressed state to the effects of liquid aggressive media. Moscow, Standartinform Publ., 2006. 10 p. (In Russian).

23. Grishin B. S. *Teoriya i praktika usileniya elastomerov. Sostoyanie i napravleniya razvitiya* [Theory and practice of studying elastomers. Status and directions of development]. Kazan, KNITU Publ., 2016. 420 p. (In Russian).

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

25. GOST 32586–2013. Vibration isolators rubber and rubber-reinforced for automotive equipment. Moscow, Standartinform Publ., 2013. 48 p. (In Russian).

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

27. Zuev Yu. S. *Razrusheniye polimerov pod deystviyem agressivnykh sred* [Destruction of polymers under the influence of aggressive media]. Moscow, Khimiya Publ., 1972. 229 p. (In Russian).

Информация об авторах

Боброва Валерия Владимировна – аспирант кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lerik_bobrik94@mail.ru

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com

Ефремов Сергей Анатольевич – академик Казахской национальной академии естественных наук, доктор химических наук, профессор, заместитель директора Центра физико-химических методов исследования и анализа. Казахский национальный университет имени аль-Фараби (050040, г. Алматы, пр-т аль-Фараби, 71, Республика Казахстан). E-mail: efremosa@mail.ru

Нечипуренко Сергей Витальевич – кандидат технических наук, ассоциированный профессор, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией композиционных материалов Центра физико-химических методов исследования и анализа. Казахский национальный университет имени аль-Фараби (050040, г. Алматы, пр-т аль-Фараби, 71, Республика Казахстан). E-mail: nechipurenkos@mail.ru

Information about the authors

Bobrova Valeriya Vladimirovna – PhD student, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lerik_bobrik94@mail.ru

Prokopchuk Nikolay Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com

Efremov Sergey Anatol'yevich – Academician of Kazakhstan National Academy of Natural Sciences, DSc (Chemistry), Professor, Deputy Director of the Center for Physico-Chemical Methods of Research and Analysis. Al-Farabi Kazakh National University (71, Al-Farabi Ave., 050040, Almaty, Republic of Kazakhstan). E-mail: efremosa@mail.ru

Nechipurenko Sergey Vital'yevich – PhD (Engineering), Associate Professor, Leading Researcher, Head of the Laboratory of Composite Materials of the Center for Physico-Chemical Methods of Research and Analysis. Al-Farabi Kazakh National University (71, Al-Farabi Ave., 050040, Almaty, Republic of Kazakhstan). E-mail: nechipurenkos@mail.ru

Поступила 25.11.2022

УДК 678.652'41'21:665.947.4

А. А. Кожемяко¹, Д. В. Куземкин², А. Н. Гончар³, Е. В. Дубоделова², С. И. Шпак²¹ОАО «Витебскдрев»²Белорусский государственный технологический университет³СООО «СинерджиКом»**ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫХ ЛИГНИНОВ
В СИНТЕЗЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ**

Разработаны модифицированные поликарбоксилатным лигнином композиции карбамидоформальдегидной смолы (КФС) для древесностружечных плит. При модифицировании использованы продукты валоризации гидролизного лигнина кислого и щелочного характера линейки S-Drill™ BND (СООО «СинерджиКом») в целях создания условий по образованию повышенного количества метилольных групп и разветвленной структуры образуемых олигомеров. Установлено, что массовая доля свободного формальдегида в модифицированной смоле после синтеза за период 24 ч снижается с меньшей интенсивностью по сравнению с контрольным образцом КФС на 70,0 и 57,6% соответственно. При этом время желатинизации при 100°C увеличивается на 31,4% для контрольного образца КФС, а для экспериментального – на 2,6%. Образцы древесностружечных плит, полученные с использованием модифицированной поликарбоксилатным лигнином карбамидоформальдегидной смолы, соответствовали требованиям ГОСТ 10632–2014 для марки Р1. Для образцов плит на экспериментальных смолах наблюдалось возрастание предела прочности при растяжении перпендикулярно к пласти в среднем на 43%. Результаты исследований прошли комплексную полупромышленную апробацию на ОАО «Речицадрев».

Ключевые слова: поликарбоксилатный лигнин, карбамидоформальдегидная смола, синтез, древесностружечные плиты, содержание свободного формальдегида, предел прочности.

Для цитирования: Кожемяко А. А., Куземкин Д. В., Гончар А. Н., Дубоделова Е. В., Шпак С. И. Применение поликарбоксилатных лигнинов в синтезе карбамидоформальдегидных смол // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 1 (265). С. 104–111. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-12.

A. A. Kazhamiaka¹, D. V. Kuzemkin, A. N. Gonchar³, E. V. Dubodelova², S. I. Shpak²¹JSC “Vitebskdrev”²Belarusian State Technological University³SynergyCom SOOO**APPLICATIONS OF POLYCARBOXYLATE LIGNINS IN THE SYNTHESIS
OF UREA-FORMALDEHYDE RESINS**

Compositions of urea-formaldehyde (UF) resin modified with polycarboxylate lignin for particle boards have been developed. Valorization products of acidic and alkaline nature based on hydrolysis lignin marketed by SynergyCom SOOO under the brand name S-Drill™ BND have been used to promote the formation of a branched structure with an increased amount of methylol groups in the resulting oligomers by adjusting the concentration of hydrogen ions at different stages of resin synthesis. Tests of the modified UF resins showed that free formaldehyde content in the modified resin after synthesis over a period of 24 hours decreases with a lower intensity compared to the control sample by 70.0 and 57.6%, respectively. At the same time, the gelatinization time at 100°C increases by 31.4% for the control resin sample, and for the experimental one, by 2.6%. Samples of particle boards obtained using urea-formaldehyde resin modified with polycarboxylate lignin met the requirements of GOST 10632–2014 for grade R1. For samples of particle boards on experimental resins, an increase in tensile strength perpendicular to the face by an average of 43% was observed, which indicates a high level of adhesion of the modified resins to the wood substrate. The results of the research have passed a comprehensive semi-industrial approbation at JSC “Rechitsadrev”.

Keywords: polycarboxylate lignin, urea-formaldehyde resin, synthesis, particle boards, free formaldehyde content, tensile strength.

For citation: Kazhamiaka A. A., Kuzemkin D. V., Gonchar A. N., Dubodelova E. V., Shpak S. I. Applications of polycarboxylate lignins in the synthesis of urea-formaldehyde resins. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2023, no. 1 (265), pp. 104–111. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-12 (In Russian).

Введение. В настоящее время в производстве композиционных древесных материалов (древесные плиты, фанера и др.) широкое применение в качестве связующих нашли карбаминоформальдегидные смолы (КФС), которые в целях снижения экологической нагрузки на окружающую среду производят на карбаминоформальдегидном концентрате. Их использование обусловлено рядом достоинств по сравнению с другими синтетическими смолами, например изоцианатными, меламиноформальдегидными, среди которых важно отметить низкую стоимость, простую технологию синтеза, доступность химических реагентов для их производства и достаточную индифферентность к воде. Среди существенных недостатков КФС следует выделить относительно высокую эмиссию свободного формальдегида из плит по достижении требуемых значений прочностных показателей, невысокие стабильность при хранении и теплостойкость их клеевых композиций. Поэтому актуальны и широко проводятся исследовательские работы в направлении устранения недостатков КФС, сущность которых заключается в химической модификации как в процессе их синтеза, так и на стадии приготовления связующих. Эффективность модификации КФС в процессе их синтеза заключается в повышении количества метилольных групп, которые в процессе отверждения КФС способны образовывать дополнительные поперечные сшивки между макромолекулами в результате взаимодействия между собой и водородом амидной группы.

Экологически безопасными модификаторами КФС являются природные биополимеры и продукты их переработки [1–7]. В настоящее время наиболее доступным среди биополимеров при сравнительно низкой востребованности на рынке является лигнин и продукты его химической переработки [8–10]. Основная проблема при дальнейшем использовании лигнина – отхода производства химической переработки растительного сырья – заключается в его большой неоднородности по строению и свойствам, обусловленной как видом растительного сырья, так и условиями проведения химических реакций [11–14]. В связи с этим химическая переработка лигнина все еще остается ограниченной, и он преимущественно сжигается в целях регенерации химических реагентов с получением тепловой энергии, что не раскрывает потенциал лигнина в качестве источника сырья для производства ценных продуктов [15–17]. Поэтому перспективным направлением является безотходная и комплексная переработка растительного сырья за счет использования лигнина в деревообрабатывающей промышленности. Однако несмотря на высокую насыщенность лигнина фенольными структурами, способности образовывать прочные связи с древесным

субстратом, до сих пор существует лишь небольшое число компаний, предлагающих продукцию, содержащую в своем составе промышленные продукты на основе лигнина [18, 19].

Для исследований нами выбран гидролизный лигнин, который является крупнотоннажным отходом, образующимся при кислотном гидролизе древесины или получающимся при ее биоконверсии в этанол при ферментативном гидролизе. Для получения стандартизированных по свойствам продуктов требуется очистка и направленная химическая модификация гидролизного лигнина. В ООО «СинерджиКом» разработаны лигниновые продукты линейки S-Drill™ BND, полученные при валоризации гидролизного лигнина, скопившегося при функционировании гидролизного завода в г. Речица (Республика Беларусь). Характеристики продуктов линейки S-Drill™ BND приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Химический состав и функциональные группы S-Drill™ BND

Показатель	Значение показателя
Среднемассовая молекулярная масса M_w , г/моль	3500–4000
Среднечисленная молекулярная масса M_n , г/моль	1400–1600
Полидисперсность	2,5
Метоксильные группы, %	Менее 10
Карбоксильные группы, %	2,5
Фенольные гидроксильные группы, ммоль/г	1,1
Алифатические гидроксильные группы, ммоль/г	0,3
Общее содержание гидроксильных групп, ммоль/г	3,9
Формальдегид	Отсутствует

Таблица 2

Основные физико-химические показатели лигниновых продуктов линейки S-Drill™ BND

Показатель	Значение показателя	
	BND 10	BND 120
Внешний вид	Однородная суспензия коричневого цвета без механических включений	
Массовая доля сухого вещества, %, не менее	20	30
Концентрация водородных ионов, pH	1,0–2,0	12,0–14,0
Плотность, г/см ³	1,10–1,15	1,20–1,25

Из табл. 1 и 2 видно, что для лигниновых продуктов линейки S-Drill™ BND характерно наличие значительного количества функциональных

групп, которые способны вступать в реакции поликонденсации с карбамидом и формальдегидом при синтезе КФС. Кроме того, имеется возможность регулировать водородный показатель лигниновых продуктов, что позволяет использовать их на разных стадиях синтеза карбамидоформальдегидных олигомеров.

Целью исследования является оценка возможности применения поликарбоксилатных лигнинов для модификации карбамидоформальдегидных смол, используемых в производстве древесностружечных плит (ДСП).

Основная часть. На первом этапе исследований синтез карбамидоформальдегидной смолы проводили в трехгорлой колбе объемом 250 см³. После отработки режимов синтеза и расходных параметров исходных реагентов в химической лаборатории учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет» использовали полупромышленный реактор объемом 5 дм³, установленный на ОАО «Речицадрев».

В реактор загружали карбамидоформальдегидный концентрат и воду в присутствии аминоспиртов, полученную смесь перемешивали и нагревали до температуры 45°C. Затем вводили первую порцию карбамида и устанавливали величину концентрации водородных ионов на уровне $6,1 \pm 0,2$. После этого реакционную массу нагревали до температуры 87–90°C и осуществляли выдержку в течение 15 мин.

Для поддержания концентрации водородных ионов на уровне 5,3 вводили химические реагенты кислого характера (например, водный раствор хлорида аммония) или экспериментальный лигниновый продукт кислого характера

S-Drill™ BND 10 и осуществляли набор вязкости до регламентированного технологическими картами ОАО «Речицадрев» значения. Далее поднимали концентрацию водородных ионов с помощью водного раствора гидроксида натрия или лигнинового продукта щелочного характера S-Drill™ BND 120 до величины 7,3–7,8. Затем вводили вторую порцию карбамида и снижали температуру в реакторе до 65°C. После этого реакционную массу стабилизировали и охлаждали до 50°C.

Далее осуществляли загрузку третьей порции карбамида и охлаждали полученную реакционную массу до 20°C.

В табл. 3 приведены характеристики контрольных карбамидоформальдегидных смол, которые получены в полупромышленном реакторе ОАО «Речицадрев» объемом 5 дм³.

Анализ характеристик смол (табл. 3) показал, что образцы полупромышленных КФС соответствуют по нормируемому показателю требованиям ТУ ВУ 400025915.008-2017, а сопоставимость величин показателей нормируемым значениям указывает на высокий уровень адаптации к промышленным условиям синтеза в реакторе объемом 25 м³. Дальнейшие исследования по синтезу КФС с применением в рецептуре поликарбоксилатных лигнинов проводились по вышеприведенной методике с заменой кислотных и щелочных регуляторов рН для создания условий по образованию повышенного количества метилольных групп и разветвленной структуры образуемого олигомера за счет функциональных групп, присущих лигниновым продуктам линейки S-Drill™ BND 10 и 120 (табл. 1 и 2).

Таблица 3

Характеристика контрольных карбамидоформальдегидных смол, полученных в реакторе объемом 5 дм³

Показатель	Нормы по ТУ ВУ 400025915.008-2017	Значения показателей для контрольной смолы	
		в день варки	на следующие сутки
Внешний вид	Однородная суспензия от бесцветного до светло-желтого цвета без посторонних включений	Однородная суспензия от бесцветного до светло-желтого цвета без посторонних включений	Однородная суспензия от бесцветного до светло-желтого цвета без посторонних включений
Массовая доля сухого остатка, %	67 ± 2	67,0	67,0
Массовая доля свободного формальдегида, %, не более	0,15	0,30	0,09
Условная вязкость при $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ по вискозиметру ВЗ-246 (или ВЗ-4) с соплом диаметром 4 мм, с	40–90	67	67
Концентрация водородных ионов, рН	7,0–8,5	7,6	7,6
Время желатинизации при 100°C, с	30–60	35	46
Предельная смешиваемость смолы с водой, при которой наблюдается коагуляция по объему	1 : 10	Более 1 : 10	Более 1 : 10

Необходимо отметить, что режимные параметры синтеза не требовали дополнительной коррекции и не были зафиксированы отклонения, установленные в технологических картах промышленного синтеза смол на ОАО «Речицадрев». Характеристики экспериментальных карбамидоформальдегидных смол, синтезированных с использованием S-Drill™ BND 10 и S-Drill™ BND 120, представлены в табл. 4 и 5.

Из табл. 4 видно, что при замене кислых реагентов в рецептуре синтеза олигомеров на

лигниновый продукт марки S-Drill™ BND 10 получаемые смолы соответствовали требованиям ТУ ВУ 400025915.008-2017 по всем нормируемым показателям, в том числе внешнего вида.

При этом в день синтеза массовая доля свободного формальдегида была ниже, чем у контрольного образца КФС на 13,3%, что свидетельствует об образовании дополнительных связей в структуре олигомера без потери реакционной способности.

Таблица 4

Характеристика экспериментальных карбамидоформальдегидных смол с заменой кислых реагентов на S-Drill™ BND 10, полученных в реакторе объемом 5 дм³

Показатель	Нормы по ТУ ВУ 400025915.008-2017	Значения показателей для экспериментальной смолы	
		в день варки	на следующие сутки
Внешний вид	Однородная суспензия от бесцветного до светло-желтого цвета без посторонних включений	Однородная суспензия от бесцветного до светло-желтого цвета без посторонних включений	Однородная суспензия от бесцветного до светло-желтого цвета без посторонних включений
Массовая доля сухого остатка, %	67 ± 2	67,0	67,0
Массовая доля свободного формальдегида, %, не более	0,15	0,26	0,09
Условная вязкость при (20 ± 0,5)°С по вискозиметру ВЗ-246 (или ВЗ-4) с соплом диаметром 4 мм, с	40–90	65	66
Концентрация водородных ионов, рН	7,0–8,5	8,3	8,3
Время желатинизации при 100°С, с	30–60	39	43
Предельная смешиваемость смолы с водой, при которой наблюдается коагуляция по объему	1 : 10	Более 1 : 10	Более 1 : 10

Таблица 5

Характеристика экспериментальных карбамидоформальдегидных смол с заменой кислых реагентов на S-Drill™ BND 10 и щелочи на S-Drill™ BND 120, полученных в реакторе объемом 5 дм³

Показатель	Нормы по ТУ ВУ 400025915.008-2017	Значения показателей для экспериментальной смолы		
		в день варки	на следующие сутки	через двое суток
Внешний вид	Однородная суспензия от бесцветного до светло-желтого цвета без посторонних включений	Однородная суспензия темнокоричневого цвета без посторонних включений	Однородная суспензия темнокоричневого цвета без посторонних включений	Однородная суспензия темнокоричневого цвета без посторонних включений
Массовая доля сухого остатка, %	67 ± 2	67,4	67,4	67,4
Массовая доля свободного формальдегида, %, не более	0,15	0,26	0,11	0,06
Условная вязкость при (20 ± 0,5)°С по вискозиметру ВЗ-246 (или ВЗ-4) с соплом диаметром 4 мм, с	40–90	67	68	65
Концентрация водородных ионов, рН	7,0–8,5	8,0	7,9	7,8
Время желатинизации при 100°С, с	30–60	39	40	42
Предельная смешиваемость смолы с водой, при которой наблюдается коагуляция по объему	1 : 10	Более 1 : 10	Более 1 : 10	Более 1 : 10

При этом контроль показателя на следующие сутки продемонстрировал уровень соответствия контрольному образцу и составил 0,09%. При использовании S-Drill™ BND 10 реакция поликонденсации протекает более полно, на что указывает незначительное увеличение времени желатинизации при 100°C по истечению 24 ч после синтеза (10,3% в сравнении с 31,4% для контрольного образца КФС).

При замене кислоты и щелочи в рецептуре синтеза олигомеров на лигниновые продукты S-Drill™ BND 10 и S-Drill™ BND 120 получаемые смолы соответствовали требованиям ТУ ВУ 400025915.008-2017 по всем нормируемым показателям, за исключением внешнего вида КФС, которая приобрела темно-коричневый цвет, свойственный окисленному лигнину. При этом наблюдалась еще более полная поликонденсация в процессе синтеза, так как массовая доля свободного формальдегида в процессе хранения в течение 24 ч менее значительно снижается по сравнению с контрольным образцом КФС на 70,0 и 57,6% соответственно. При этом время желатинизации при 100°C увеличивалось на 31,4% для контрольного образца, а для экспериментального – на 2,6%. Это может положительно сказаться на физико-механических показателях древесностружечных плит.

Для подтверждения высказанного предположения были изготовлены и испытаны образцы однослойных древесностружечных плит толщиной 16 мм и плотностью 650 кг/м³. Для изготовления плит использовалась стружка внутреннего слоя, полученная на линии древесностружечных плит ОАО «Речицадрев», которую осмоляли контрольной и экспериментальными КФС с расходом 10% к абсолютно сухой стружке. При этом в качестве ускорителя отверждения использовался сульфат аммония 40%-ной кон-

центрации с расходом 4% к абсолютно сухой смоле. Режим прессования следующий: давление – 2,2 МПа, температура – 195°C, продолжительность – 10 мин.

Для подготовки и проведения физико-механических испытаний ДСП руководствовались общими правилами, установленными в ГОСТ 10633–2018. Они были проведены на ОАО «Речицадрев» в соответствии с ГОСТ 10636–2018 по показателю предел прочности при изгибе, ГОСТ 10635–2018 – предел прочности при растяжении перпендикулярно к пласти плиты, ГОСТ 27678–2014 – содержание формальдегида. Результаты испытаний представлены в табл. 6.

Из табл. 6 видно, что опытные образцы древесностружечных плит соответствовали требованиям ГОСТ 10632–2014 для марки Р1. При этом образцы ДСП, полученные на контрольной КФС и экспериментальной смоле, синтез которой вели с применением двух лигниновых продуктов S-Drill™ BND 10 и S-Drill™ BND 120, характеризовались классом эмиссии E0,5, а если использовать при синтезе смолы только S-Drill™ BND 10, то получали плиту с классом эмиссии E1. Для образцов плит на экспериментальных смолах наблюдалось ожидаемое возрастание предела прочности при растяжении перпендикулярно к пласти в среднем на 43%, что свидетельствует о высоком уровне адгезии данных смол к древесному субстрату. Предел прочности при изгибе образцов ДСП, который определяется не только свойствами связующего, но и формой, размерами, однородностью древесного сырья, значительно не изменялся и соответствовал требованиям ГОСТ 10632–2014. Следует отметить, что темно-коричневый цвет экспериментальной смолы с S-Drill™ BND 10 и S-Drill™ BND 120 не отразился на показателях внешнего вида образцов ДСП.

Таблица 6

Основные показатели качества и безопасности опытных образцов ДСП толщиной 16 мм

Показатель	Требования по ГОСТ 10632–2014 для марки Р1	Значения показателей для образцов ДСП		
		КФС	экспериментальная смола с S-Drill™ BND 10	экспериментальная смола с S-Drill™ BND 10 и S-Drill™ BND 120
Предел прочности при изгибе, МПа	Не менее 10	15,4	16,1	12,7
Предел прочности при растяжении перпендикулярно к пласти плиты, МПа	Не менее 0,24	0,28	0,40	0,41
Содержание формальдегида, мг/100 г	Не более 8,0	3,7	4,9	3,2

Заключение. Таким образом, поликарбоксилатные лигнины линейки S-Drill™ BND 10 и S-Drill™ BND 120 производства ООО «СинерджиКом» могут быть использованы при синтезе карбаминоформальдегидных смол на основе карбаминоформальдегидного концентрата в качестве модификаторов, обеспечивающих полноту протекания реакции поликонденсации

карбамида с формальдегидом и, как следствие, стабильность физико-химических свойств получаемых олигомеров. Их использование в композиции древесностружечных плит обеспечивает соответствие требованиям ГОСТ 10632–2014, увеличивая предел прочности при растяжении перпендикулярно к пласти плиты на величину до 43%.

Список литературы

1. Paananen H., Pakkanen T. T. Kraft Lignin Reaction with Paraformaldehyde // *Holzforschung*. 2020. Vol. 74. P. 663–672. DOI: 10.1515/hf-2019-0147.
2. Synthesis of Lignin-Based Polyacid Catalyst and Its Utilization to Improve Water Resistance of Urea-formaldehyde Resins / S. Gao [et al.] // *Polymers*. 2020. Vol. 12. Article 175. DOI: 10.3390/polym12010175.
3. Снижение токсичности древесных клееных материалов на основе модифицированных лигносульфонатами карбаминоформальдегидных смол / Г. С. Варанкина [и др.] // *Системы. Методы. Технологии*. 2016. № 3 (31). С. 154–160. DOI: 10.18324/2077-5415-2016-3-154-160.
4. Younesi-Kordkheili H., Pizzi A. A Comparison between Lignin Modified by Ionic Liquids and Glyoxalated Lignin as Modifiers of Urea-Formaldehyde Resin // *The Journal of Adhesion*. 2017. Vol. 93. P. 1120–1130. DOI: 10.1080/00218464.2016.1209741.
5. Катионные крахмалы – перспективные модификаторы аминокальдегидных олигомеров / С. М. Тарасов [и др.] // *Лесной вестник*. 2010. № 5. С. 152–156.
6. From Wood to Resin – Identifying Sustainability Levers through Hotspotting Lignin Valorisation Pathways / M. Lettner [et al.] // *Sustainability*. 2018. Vol. 10. Article 2745. DOI: 10.3390/su10082745.
7. Использование модифицированного лигнина для снижения токсичности древесных плит / И. В. Тимофеев [и др.] // *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии*. 2018. Вып. 22. С. 240–253. DOI: 10.21266/2079-4304.2018.222.240-253.
8. Chakar F. S., Ragauskas A. J. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry // *Industrial Crops and Products*. 2004. Vol. 20. P. 131–141. DOI: 10.1016/j.indcrop.2004.04.016.
9. Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis / R. Rinaldi [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. Issue 55. P. 8164–8215. DOI: 10.1002/anie.201510351.
10. De Wild P. J., Huijgen W. J. J., Gosselink R. J. A. Lignin pyrolysis for profitable lignocellulosic biorefineries // *Biofuels Bioprod. Bioref.* 2014. Vol. 8. P. 645–657. DOI: 10.1002/bbb.1474.
11. Дейнеко И. П. Утилизация лигнинов: достижения, проблемы и перспективы // *Химия растительного сырья*. 2012. № 1. С. 5–20.
12. Comparison on structural modification of industrial lignin by wet ball milling and ionic liquid pretreatment / Y. Qu [et al.] // *Biotechnology Reports*. 2015. Vol. 6. P. 1–7. DOI: 10.1016/j.btre.2014.12.011.
13. Recent Advances in the Application of Functionalized Lignin in Value-Added Polymeric Materials / Y.-Y. Wang [et al.] // *Polymers*. 2020. Vol. 12. Article 2277. DOI: 10.3390/polym12102277.
14. A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact / D. S. Bajwa [et al.] // *Industrial Crops and Products*. 2019. Vol. 139. Article 111526. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.111526.
15. Towards lignin-based functional materials in a sustainable world / D. Kai [et al.] // *Green Chemistry*. 2016. Vol. 18. P. 1175–1200. DOI: 10.1039/C5GC02616D.
16. Lignin-based adhesive crosslinked by furfuryl alcohol-glyoxal and epoxy resins / J. Zhang [et al.] // *Nordic Pulp & Paper Research Journal*. 2019. Vol. 34, issue 2. P. 228–238. DOI: 10.1515/npprj-2018-0042.
17. Evstigneyev E. I., Shevchenko S. M. Lignin valorization and cleavage of arylether bonds in chemical processing of wood: a mini-review // *Wood Science and Technology*. 2020. Vol. 54. P. 787–820. DOI: 10.1007/s00226-020-01183-4.
18. Ligneous resole adhesives for exterior-grade plywood / M. Ghorbani [et al.] // *Eur. J. Wood Prod.* 2018. Vol. 76. P. 251–258. DOI: 10.1007/s00107-017-1249-9.
19. Повышение эффективности производства древесноволокнистых плит средней плотности / А. А. Кожемяко [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2022. № 2 (259). С. 32–40. DOI: 10.52065/2520-2669-2022-259-2-32-40.

References

1. Paananen H., Pakkanen T. T. Kraft Lignin Reaction with Paraformaldehyde. *Holzforschung*, 2020, vol. 74, pp. 663–672. DOI: 10.1515/hf-2019-0147.

2. Gao S., Liu Y., Wang C., Chu F., Xu F., Zhang D. Synthesis of Lignin-Based Polyacid Catalyst and Its Utilization to Improve Water Resistance of Urea-formaldehyde Resins. *Polymers*, 2020, vol. 12, article 175. DOI: 10.3390/polym12010175.
3. Varankina G. S., Rusakov D. S., Ivanova A. V., Ivanov A. M. Reducing the toxicity of glued wood-based materials, modified with lignosulphonates of urea-formaldehyde resins. *Sistemy. Metody. Tekhnologii* [Systems. Methods. Technologies], 2016, no. 3 (31), pp. 154–160. DOI: 10.18324/2077-5415-2016-3-154-160 (In Russian).
4. Younesi-Kordkheili H., Pizzi A. A Comparison between Lignin Modified by Ionic Liquids and Glyoxalated Lignin as Modifiers of Urea-Formaldehyde Resin. *The Journal of Adhesion*, 2017, vol. 93, pp. 1120–1130. DOI: 10.1080/00218464.2016.1209741.
5. Tarasov S. M., Azarov V. I., Kononov G. N., Ivanova A. M. Cationic starches are promising modifiers of aminoaldehyde oligomers. *Lesnoy vestnik* [Forest Bulletin], 2010, no. 5, pp. 152–156 (In Russian).
6. Lettner M., Solt P., Roffiger B., Pufky-Heinrich D., Jaaskelainen A.-S., Schwarzbauer P., Hesser F. From Wood to Resin – Identifying Sustainability Levers through Hotspotting Lignin Valorisation Pathways. *Sustainability*, 2018, vol. 10, article 2745. DOI: 10.3390/su10082745.
7. Timofeyev I. V., Ivanov D. V., Leonovich A. A., Krutov S. M. Usage of modified lignin to reduce the toxicity of wood boards. *Izvestiya Sankt-Petersburgskoy lesotekhnicheskoy akademii* [News of the St. Petersburg Forestry Academy], 2018, issue 22, pp. 240–253. DOI: 10.21266/2079-4304.2018.222.240-253 (In Russian).
8. Chakar F. S., Ragauskas A. J. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Industrial Crops and Products*, 2004, vol. 20, pp. 131–141. DOI: 10.1016/j.indcrop.2004.04.016.
9. Rinaldi R., Jastrzebski R., Clough M. T., Ralph J., Kennema M., Bruijninx P. C. A., Weckhuysen B. M. Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, issue 55, pp. 8164–8215. DOI: 10.1002/anie.201510351.
10. De Wild P. J., Huijgen W. J. J., Gosselink R. J. A. Lignin pyrolysis for profitable lignocellulosic biorefineries. *Biofuels Bioprod. Bioref.*, 2014, vol. 8, pp. 645–657. DOI: 10.1002/bbb.1474.
11. Deyneko I. P. Utilization of lignins: achievements, problems and prospects. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2012, no. 1, pp. 5–20 (In Russian).
12. Qu Y., Luo H., Li H., Xu J. Comparison on structural modification of industrial lignin by wet ball milling and ionic liquid pretreatment. *Biotechnology Reports*, 2015, vol. 6, pp. 1–7. DOI: 10.1016/j.btre.2014.12.011.
13. Wang Y.-Y., Meng X., Pu Y. J., Ragauskas A. Recent Advances in the Application of Functionalized Lignin in Value-Added Polymeric Materials. *Polymers*, 2020, vol. 12, article 2277. DOI: 10.3390/polym12102277.
14. Bajwa D. S., Pourhashem G., Ullah A. H., Bajwa S. G. A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact. *Industrial Crops and Products*, 2019, vol. 139, article 111526. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.111526.
15. Kai D., Tan M. J., Chee P. L., Chua Y. K., Yap Y. L., Loh X. J. Towards lignin-based functional materials in a sustainable world. *Green Chemistry*, 2016, vol. 18, pp. 1175–1200. DOI: 10.1039/C5GC02616D.
16. Zhang J., Wang W., Zhou X., Liang J., Du G., Wu Z. Lignin-based adhesive crosslinked by furfuryl alcohol-glyoxal and epoxy resins. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2019, vol. 34, issue 2, pp. 228–238. DOI: 10.1515/npprj-2018-0042.
17. Evstigneyev E. I., Shevchenko S. M. Lignin valorization and cleavage of arylether bonds in chemical processing of wood: a mini-review. *Wood Science and Technology*, 2020, vol. 54, pp. 787–820. DOI: 10.1007/s00226-020-01183-4.
18. Ghorbani M., Liebner F., van Herwijnen H. W. G., Solt P., Konnerth J. Lignin-based adhesives for exterior-grade plywood. *Eur. J. Wood Prod.*, 2018, vol. 76, pp. 251–258. DOI: 10.1007/s00107-017-1249-9.
19. Kazhamiaka A. A., Dubodelova E. V., Gonchar A. N., Shpak S. I. Improving production efficiency medium density fiberboard. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2022, no. 2 (259), pp. 32–40. DOI: 10.52065/2520-2669-2022-259-2-32-40.

Информация об авторах

Кожемяко Александр Александрович – соискатель, заместитель генерального директора по производству. ОАО «Витебскдрев» (210008, г. Витебск, пер. Стахановский, 7, Республика Беларусь). E-mail: kozhemyako.a@wood.by

Куземкин Дмитрий Владимирович – кандидат технических наук, доцент кафедры нефтегазо-переработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kuziomkin@mail.ru

Гончар Александр Николаевич – заместитель директора по научной работе. СООО «СинерджиКом» (247484, д. Пригородная, Речицкий район, Гомельская область, ул. Урожайная, 5, Республика Беларусь). E-mail: agonchar@synergyhorizon.com

Дубоделова Екатерина Владимировна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии деревообрабатывающих производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: katedubodelova@tut.by

Шпак Сергей Иванович – кандидат технических наук, доцент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: spak_s@belstu.by

Information about the authors

Kazhamiaka Aleksandr Aleksandrovich – external doctorate student, Deputy General Director for Production. JSC “Vitebskdrev” (7, Stakhanovskiy lane, 210008, Vitebsk, Republic of Belarus). E-mail: kozhemyako.a@wood.by

Kuzemkin Dmitriy Vladimirovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kuziomkin@mail.ru

Gonchar Aleksandr Nikolaevich – Deputy Director for Scientific Work. SynergyCom SOOO (5, Urozhaynaya str., 247484, Prigorodnaya village, Rechitskiy district, Gomel region, Republic of Belarus). E-mail: agonchar@synergyhorizon.com

Dubodelova Ekaterina Vladimirovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Woodworking Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: katedubodelova@tut.by

Shpak Sergey Ivanovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: spak_s@belstu.by

Поступила 18.11.2022

УДК 678.046.3

**В. В. Боброва¹, Н. Р. Прокопчук¹,
С. А. Ефремов², С. В. Нечипуренко²**

¹Белорусский государственный технологический университет

²Казахский национальный университет имени аль-Фараби

БИОКОМПОНЕНТ ДЛЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Основной целью данной работы являлось установление влияния углерод-кремнистого композита (УКК) в качестве нового биокомпонента промышленных рецептур эластомерных композиций на основные технологические и эксплуатационные характеристики вулканизатов. Объектами исследования выступали эластомерные композиции на основе полярного бутадиен-нитрильного каучука (БНКС-18) и комбинации синтетических неполярных каучуков СКИ-3 + СКД, содержащих УКК в различных дозировках. Исследование вязкости по Муни резиновых смесей на основе БНКС-18 показало, что УКК снижает данный показатель до 9,6%, в случае СКИ-3 + СКД вязкость по Муни возрастает до 5,8%. Определение кинетических параметров процесса вулканизации резиновых смесей выявило, что при введении УКК в резиновые смеси на основе БНКС-18 происходит увеличение времени достижения оптимума вулканизации, в то же время повышается стойкость резиновых смесей к преждевременной вулканизации. Результаты определения реологических параметров резиновых смесей на основе СКИ-3 + СКД, содержащих УКК, выявили незначительное изменение времени достижения оптимума вулканизации. Определение основных эксплуатационных характеристик исследуемых эластомерных композиций показало, что использование УКК в дозировках до 10 мас. ч. позволяет получать вулканизаты с заданным комплексом технических характеристик изделий.

Ключевые слова: углерод-кремнистый компонент, полярный каучук, комбинация неполярных каучуков, технологические свойства, эксплуатационные показатели, озонное старение, тепловое старение, износостойкость.

Для цитирования: Боброва В. В., Прокопчук Н. Р., Ефремов С. А., Нечипуренко С. В. Биокомпонент для эластомерных композиций // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 1 (265). С. 112–121. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-13.

**V. V. Bobrova¹, N. R. Prokopchuk¹,
S. A. Efremov², S. V. Nechipurenko²**

¹Belarusian State Technological University

²Al-Farabi Kazakh National University

BIOCOMPONENT FOR ELASTOMERIC COMPOSITIONS

The main purpose of this work was to establish the influence of carbon-silicon composite (CSC) as a new biocomponent of industrial formulations of elastomeric compositions on the main technological and operational characteristics of vulcanizates. The objects of the study were elastomeric compositions based on polar butadiene-nitrile rubber (BNKS-18) and a combination of synthetic nonpolar rubbers SKI-3 + SKD containing CSC in various dosages. A study of the viscosity according to the Muni of rubber mixtures based on BNKS-18 showed that the CSC reduces this indicator to 9.6%, in the case of SKI-3 + SKD, the viscosity according to the Muni will increase to 5.8%. The determination of the kinetic parameters of the vulcanization process of rubber mixtures revealed that when the CSC is introduced into rubber mixtures based on BNKS-18, the time to achieve the optimum vulcanization increases, at the same time, the resistance of rubber mixtures to premature vulcanization increases. The results of determining the rheological parameters of rubber mixtures based on SKI-3 + SKD containing CSC revealed an insignificant change in the time to achieve the optimum vulcanization. Determination of the main operational characteristics of the studied elastomeric compounds showed that the use of CSC in dosages up to 10 wt. h. allows to obtain vulcanizates with a given set of technical characteristics of products.

Keywords: carbon-silicon component, polar rubber, combination of non-polar rubbers, technological properties, performance indicators, ozone aging, thermal aging, wear resistance.

For citation: Bobrova V. V., Prokopchuk N. R., Efremov S. A., Nechipurenko S. V. Biocomponent for elastomeric compositions. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2023, no. 1 (265), pp. 112–121. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-13 (In Russian).

Введение. Технический углерод широко применяется в качестве наполнителя в шинной и резиновой промышленности. Отличительным свойством наполнителя является его способность осуществлять физические взаимодействия с макромолекулами каучука, а также образовывать химические связи с резиновыми компонентами, тем самым обеспечивая прочность и долговечность материалу [1]. Однако получение технического углерода требует частичного сжигания углеводородного топлива (каменноугольных смол, тяжелых фракций нефти и т. д.) в условиях пониженного содержания кислорода. Это, в свою очередь, не только энергоемко, но и невозможно в долгосрочной перспективе в качестве источника сырья для получения технического углерода. Учитывая растущий интерес, направленный на использование возобновляемого сырья в промышленных процессах, появляется потребность разрабатывать альтернативные материалы, которые будут применяться в качестве наполнителей, либо новых компонентов для резин [2]. С недавних пор все большее внимание уделяется «зеленым» наполнителям и добавкам, которые получают из побочных продуктов различных отраслей промышленности, обладающих потенциальной возобновляемостью [3–5]. Применение наполнителей и добавок на биологической основе способствовало бы снижению зависимости от ископаемого топлива и переходу к устойчивой материальной основе для производства ингредиентов для эластомерных композиций.

Рисовая шелуха (РШ) является ценным природным ресурсом не только как источник кремнезема, но и как источник лигноцеллюлозного материала, который потенциально может быть применен для производства целого ряда ценных композитных продуктов [6]. После сжигания РШ получают золу рисовой шелухи (УКК), которая в основном состоит из аморфного кремнезема и остаточной сажи от неполного сгорания [7–9]. Количество данных компонентов варьируется в зависимости от условий горения. Ввиду того, что синтетическая сажа и диоксид кремния являются коммерческими наполнителями, использование УКК в качестве компонента резиновой смеси вызывает все больший интерес.

Ранее было изучено влияние частичной и полной замены малоусиливающего технического углерода марки N772 углерод-кремнистым наполнителем на структуру вулканизатов, основные физико-механические и эксплуатационные характеристики эластомерных композиций на основе комбинации каучуков СКИ-3 + СКД, предназначенных для изготовления виброизоляторов. Применение УКК растительного происхождения в качестве замены промышленного технического углерода N772 приводит к снижению вязкости

эластомерных композиций, что в свою очередь сократит энергозатраты на переработку резиновых смесей; способствует повышению стойкости вулканизатов к преждевременной подвулканизации, к действию повышенных температур и озона; снижению относительной остаточной деформации сжатия вулканизатов.

Основная часть. Исследуемый УКК представляет собой смесь рисовой шелухи и стебля, измельченных на роторно-ножевой мельнице до фракции 5,0 мм. Далее данная смесь подвергалась процессу карбонизации в пиролизной печи без доступа кислорода при температуре 550–600°C.

Полученный дисперсный материал представляет собой компонент, содержащий как углеродную (47,26%), так и кремниевую (50,38%) фракции, и является готовым продуктом для использования в качестве нового ингредиента для эластомерных композиций [10].

Для установления влияния УКК, введенного в промышленные эластомерные композиции на основе полярного бутадиен-нитрильного каучука (БНКС-18) (табл. 1) и комбинации синтетических неполярных каучуков СКИ-3 + СКД (табл. 2), на пластичноэластические свойства резиновых смесей и эксплуатационные характеристики вулканизатов определяли: вязкость по Муни методом ротационной вискозиметрии в соответствии с ГОСТ Р 54552–2011 [11]; кинетические параметры вулканизации по ГОСТ 12535–84 [12]. Взаимодействие наполнителя с каучуком оценивали на основании расчетного показателя эффекта Пейна на приборе RPA 2000 согласно ASTM D6601–02 [13]. Упруго-прочностные показатели при растяжении исследуемых эластомерных композиций определяли в соответствии с ГОСТ 270–75 [14]. Стойкость резин к термическому старению в среде воздуха при температуре $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение (72 ± 1) ч для СКИ-3 + СКД, а для резин на основе БНКС-18 при температуре $(125 \pm 2)^\circ\text{C}$ на протяжении (72 ± 1) ч оценивали по ГОСТ 9.024–74 [15]. Твердость по Шору А определяли в соответствии с ГОСТ 263–75 [16]. Стойкость резин на основе БНКС к старению при статической деформации сжатия оценивали согласно ГОСТ 9.029–74 [17]. Стойкость композиций на основе БНКС к воздействию жидких агрессивных сред определяли по изменению массы образцов после выдержки в стандартной жидкости в соответствии с ГОСТ 9.030–74 (метод А) [18]. Стойкость резин на основе СКИ-3 + СКД к озонному старению проводили при статической деформации растяжения (10%) в среде азонированного воздуха при заданных концентрации азота $((5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}\%)$ и температуре 50°C согласно ГОСТ 9.026–74 [19]. Испытания по определению сопротивления истиранию резин на основе БНКС-18 выполняли по ГОСТ 12251–77 [20].

Таблица 1
Рецептура эластомерных композиций
на основе БНКС-18

Наименование ингредиентов	Содержание ингредиентов, мас. ч. / 100 мас. ч. каучука
БНКС-18 АМН	100,00
Сера	2,60
Ускорители вулканизации	2,45
Белила цинковые	5,00
Противостарители	2,00
Наполнитель N550	90,00
Пластификатор	35,00
Стеариновая кислота	1,00
УКК _x	5,00–20,00
<i>Итого</i>	238,05–258,05

Примечание. УКК₅ – 5,00 мас. ч.; УКК₁₀ – 10,00 мас. ч.; УКК₁₅ – 15,00 мас. ч.; УКН₂₀ – 20,00 мас. ч.

Таблица 2
Рецептура эластомерных композиций
на основе СКИ-3 + СКД

Наименование ингредиентов	Содержание ингредиентов, мас. ч. / 100 мас. ч. каучука
СКИ-3	75,00
СКД	25,00
Сера	2,25
Ускорители вулканизации	0,60
Белила цинковые	45,50
Антискорчинг	0,80
Противостарители	5,20
Наполнители:	
– N220	40,00
– N772	40,00
Стеариновая кислота	2,00
УКК _x	5,00–20,00
<i>Итого</i>	236,35–256,35

Примечание. УКК₅ – 5,00 мас. ч.; УКК₁₀ – 10,00 мас. ч.; УКК₁₅ – 15,00 мас. ч.; УКН₂₀ – 20,00 мас. ч.

Использование в рецептурах эластомерных композиций новых компонентов может оказывать значительное влияние на пластоэластические свойства резиновых смесей. Вязкость по Муни является одним из важнейших показателей перерабатываемости резиновых смесей и качества готовой продукции. В табл. 3 и 4 представлены результаты определения вязкости по Муни промышленных резиновых смесей на основе БНКС-18 и СКИ-3 + СКД соответственно с исследуемым компонентом УКК.

Сравнительный анализ полученных данных показал, что с увеличением содержания УКК в резиновой смеси на основе БНКС-18 начальная вязкость M_{\max} повышается, однако остается ниже

вязкости композиции, не содержащей УКК (табл. 3). Установленный характер изменения M_{\max} обусловлен способностью УКК оказывать влияние на взаимодействие частиц наполнителя друг с другом [21]. Результаты исследований начальной вязкости резиновых смесей на основе СКИ-3 + СКД свидетельствуют о повышении данного показателя при увеличении содержания УКК в эластомерной композиции в сравнении с промышленной резиновой смесью. Вероятно, это связано с перенасыщением эластомерной матрицы углеродсодержащими компонентами, что приводит к снижению подвижности сегментов макромолекул эластомерной матрицы, уменьшению ее сдвиговых деформаций, затруднению перемещения макромолекул друг относительно друга.

Таблица 3
Вязкость резиновых смесей
на основе БНКС-18

Шифр компонента	Начальная вязкость резиновой смеси, усл. ед. Муни	Вязкость резиновой смеси, усл. ед. Муни
Без компонента	144,7	64,4
УКК ₅	116,9	58,2
УКК ₁₀	119,4	59,8
УКК ₁₅	126,1	64,1
УКК ₂₀	140,7	64,3

Таблица 4
Вязкость резиновых смесей
на основе СКИ-3 + СКД

Шифр компонента	Начальная вязкость резиновой смеси, усл. ед. Муни	Вязкость резиновой смеси, усл. ед. Муни
Без компонента	109,6	70,5
УКК ₅	112,7	74,2
УКК ₁₀	125,0	73,7
УКК ₁₅	117,3	74,6
УКК ₂₀	114,3	74,3

Установлено, что применение УКК в дозировках 5,00 и 10,00 мас. ч. вызывает некоторое снижение (на 7,1–9,6%) вязкости по Муни резиновых смесей на основе полярного каучука. Исключение составляет введение в резиновые смеси 15,00 и 20,00 мас. ч. УКК – значения показателя вязкости сохраняются на уровне образцов сравнения без исследуемого компонента. В случае комбинации неполярных каучуков использование УКК незначительно увеличивает (до 5,8%) вязкость по Муни резиновых смесей. Полученный

характер изменения вязкости резиновых смесей, вероятно, связан с различной полярностью каучуков и химическим составом поверхности исследуемого компонента.

Диспергирование наполнителей и компонентов резиновой смеси имеет решающее значение и часто является проблемой для производителей резинотехнических изделий. Измерение эффекта Пейна резиновых смесей можно использовать для контроля качества диспергирования наполнителей для разработки и контроля процесса. Эффект Пейна представляет собой уменьшение комплексного динамического модуля (G') наполненной сшитой эластомерной системы с увеличением амплитуды деформации. Величина эффекта Пейна измеряется как разница между верхним (G'_∞) и нижним (G'_0) значением модуля сдвига. Низкое значение эффекта Пейна указывает на лучшее взаимодействие наполнителя и каучука, а высокое значение говорит о лучшем взаимодействии частиц наполнителя друг с другом.

В табл. 5 и 6 представлены результаты определения модулей сдвига в резиновых смесях на основе БНКС-18 и СКИ-3 + СКД соответственно.

Таблица 5
Модули сдвига эластомерной матрицы на основе БНКС-18

Шифр компонента	G'_0 , кПа	G'_∞ , кПа	G' , кПа
Без компонента	610,3	682,4	72,1
УКК ₅	425,4	486,8	61,4
УКК ₁₀	505,2	572,1	66,9
УКК ₁₅	601,7	673,6	71,9
УКК ₂₀	654,4	731,4	77,0

Примечание. G'_0 – модуль эластичности при 1%, кПа; G'_∞ – модуль сдвига при 100%, кПа; G' – комплексный динамический модуль, кПа.

Таблица 6
Модули сдвига эластомерной матрицы на основе СКИ-3 + СКД

Шифр компонента	G'_0 , кПа	G'_∞ , кПа	G' , кПа
Без компонента	1811,5	1930,1	118,6
УКК ₅	1810,1	1926,6	116,5
УКК ₁₀	1797,4	1910,9	113,5
УКК ₁₅	1511,6	1623,0	111,4
УКК ₂₀	1568,6	1680,1	111,5

Примечание. G'_0 – модуль эластичности при 1%, кПа; G'_∞ – модуль сдвига при 100%, кПа; G' – комплексный динамический модуль, кПа.

Определено, что использование УКК в составе эластомерных композиций на основе БНКС в дозировках до 15,00 мас. ч. способствует снижению комплексного динамического модуля до 14,8%, при введении 20,00 мас. ч. УКК G' увеличивается на 6,7%.

В случае использования УКК в эластомерных композициях на основе комбинации каучуков выявлено незначительное снижение (на 6,1%) комплексного динамического модуля вне зависимости от вводимой дозировки УКК. Полученные данные коррелируют с результатами по определению начальной вязкости резиновых смесей. В то же время установленный характер изменения G' может быть связан с адсорбционной теорией, которая гласит, что чем мельче частицы и выше структурность их поверхности, тем легче они образуют цепочечные и сетчатые структуры, однако тем труднее диспергируются в объеме каучука.

Основой вулканизации является образование химических поперечных связей между макромолекулами каучука, что приводит к образованию трехмерной сетки внутри резиновой матрицы в результате реакций между функциональными группами эластомерных цепей и подходящими вулканизирующими агентами. Эта сетка может удерживать цепи в нужном положении после воздействия длительных деформационных усилий, обеспечивая тем самым требуемую стабильность формы изделий [22].

Анализ кинетических параметров процесса вулканизации резиновых смесей на основе БНКС-18 показал (табл. 7), что введение УКК в эластомерные композиции приводит к снижению минимального крутящего момента (M_L) на 8,1–14,5%. В то же время использование в составе смесей УКК увеличивает время начала процесса вулканизации, т. е. повышается стойкость к подвулканизации на 11,1–22,2%, о чем свидетельствует показатель (t_{S2}) времени увеличения минимального крутящего момента на 2 единицы.

Таблица 7
Кинетические параметры вулканизации резиновых смесей на основе БНКС-18

Шифр компонента	M_L , дН · м	M_H , дН · м	t_{S2} , мин	t_{90} , мин	ΔM , дН · м
Без компонента	6,2	39,8	1,8	4,5	33,6
УКК ₅	5,3	38,4	2,2	5,7	33,1
УКК ₁₀	5,3	41,4	2,0	7,0	36,1
УКК ₁₅	5,7	42,9	2,1	7,8	37,2
УКК ₂₀	5,3	41,4	2,0	7,0	36,1

Примечание. M_L – минимальный крутящий момент, дН · м; M_H – максимальный крутящий момент, дН · м; t_{S2} – время начала вулканизации, определяемое увеличением минимального крутящего момента на 2 дН · м, мин; t_{90} – время достижения оптимальной степени вулканизации, мин; ΔM – разность между максимальным и минимальным крутящими моментами, дН · м.

Значение времени достижения оптимума вулканизации резиновых смесей на основе БНКС-18, содержащих УКК, при температуре 160°C выше

на 26,7–73,3% по сравнению со смесью, наполненной только техническим углеродом. Это, вероятно, связано с тем, что УКК имеет более развитую поверхность, которая может адсорбировать компоненты вулканизирующей системы, тем самым замедляя процесс вулканизации [23].

На основании полученных данных (табл. 8) установлено, что использование УКК в составе резиновых смесей на основе комбинации каучуков СКИ-3 + СКД не приводит к существенным изменениям кинетических параметров процесса структурирования.

Таблица 8

Кинетические параметры вулканизации резиновых смесей на основе СКИ-3 + СКД

Шифр компонента	M_L , дН · м	M_H , дН · м	t_{S2} , мин	t_{90} , мин	ΔM , дН · м
Без компонента	9,9	50,9	3,8	10,2	41,0
УКК ₅	10,8	53,0	3,3	9,5	42,2
УКК ₁₀	9,0	52,3	3,4	10,3	43,3
УКК ₁₅	10,9	54,4	3,9	10,8	43,5
УКК ₂₀	10,3	53,7	3,7	10,8	43,4

Примечание. M_L – минимальный крутящий момент, дН · м; M_H – максимальный крутящий момент, дН · м; t_{S2} – время начала вулканизации, определяемое увеличением минимального крутящего момента на 2 дН · м, мин; t_{90} – время достижения оптимальной степени вулканизации, мин; ΔM – разность между максимальным и минимальным крутящими моментами, дН · м.

Следовательно, введение УКК в резиновые смеси на основе неполярных каучуков, возможно, снижает адсорбцию компонентов вулканизирующей системы на поверхности УКК за счет лучшего взаимодействия его самого с эластомерной матрицей. Полученные данные дополняют ранее проведенные исследования вязкости по Муни резиновых смесей на основе СКИ-3 + СКД.

Результаты определения физико-механических характеристик резин на основе БНКС-18 и комбинации каучуков СКИ-3 + СКД, содержащих в своем составе УКК в различной дозировке, представлены в табл. 9 и 10 соответственно.

Таблица 9

Физико-механические характеристики исследуемых резин на основе БНКС-18

Шифр компонента	f_p , МПа	ϵ_p , %	Твердость по Шору А, усл. ед. Шор
Без компонента	11,8	320	69
УКК ₅	11,5	320	69
УКК ₁₀	11,6	300	70
УКК ₁₅	10,5	250	72
УКК ₂₀	10,2	250	73

Примечание. f_p – условная прочность при растяжении, МПа; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве, %.

На основе полученных данных исследования физико-механических характеристик вулканизатов на основе БНКС-18 выявлено, что резины, содержащие УКК в дозировках до 10,00 мас. ч., характеризуются незначительным уменьшением значения условной прочности при растяжении (до 2,5%). Однако дальнейшее увеличение содержания УКК в резинах снижает значение данного показателя на 11,0–13,6% по сравнению с вулканизатами без УКК. Такой же характер изменения значений претерпевает показатель относительного удлинения при разрыве. Полученные данные, возможно, свидетельствуют о большой густоте вулканизационной сетки, образовании неоднородности структуры при высоком содержании УКК в эластомерной матрице за счет агломерации частиц наполнителя, тем самым создавая очаги разрушения и их дальнейший рост. В то же время твердость по Шору А растет до 4 усл. ед. при увеличении содержания УКК в эластомерных композициях, что свидетельствует о повышении жесткости системы.

Таблица 10

Физико-механические характеристики исследуемых резин на основе СКИ-3 + СКД

Шифр компонента	f_p , МПа	ϵ_p , %	Твердость по Шору А, усл. ед. Шор
Без компонента	13,9	420	76
УКК ₅	12,7	360	78
УКК ₁₀	12,5	330	80
УКК ₁₅	11,9	300	80
УКК ₂₀	10,1	280	77

Примечание. f_p – условная прочность при растяжении, МПа; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве, %.

Выявлены аналогичные зависимости изменения физико-механических показателей и для резин на основе комбинации каучуков СКИ-3 + СКД, содержащих исследуемый УКК. Так, условная прочность при растяжении несущественно снижается при добавлении до 10,00 мас. ч. УКК, дальнейшее увеличение приводит к значительному уменьшению данного показателя на 14,3–27,3%. Показатель твердости по Шору А увеличивается до 4 усл. ед. в вулканизатах, содержащих УКК.

При тепловом старении резин, которое протекает при повышенных температурах, необратимо изменяются практически все основные физико-механические свойства. Эластичность и способность к высокой деформации при этом всегда уменьшаются в результате изменения структуры вулканизата при взаимодействии с кислородом и уменьшении активной части вулканизационной сетки.

Результаты определения изменения упругопрочностных характеристик эластомерных

композиций на основе БНКС-18 с исследуемым компонентом после теплового старения (табл. 11) показали, что использование УКК в составе резин приводит к некоторому снижению упруго-деформационных характеристик вулканизатов. Ухудшение данных показателей может быть обусловлено влиянием УКК на межфазное взаимодействие наполнителя с каучуком.

Таблица 11
Изменение упруго-прочностных показателей после теплового старения резин на основе БНКС-18

Шифр компонента	S_{ε} , %	S_{σ} , %
	после теплового старения	
Без компонента	9,3	-71,9
УКК ₅	4,1	-76,9
УКК ₁₀	-8,2	-77,3
УКК ₁₅	5,0	-77,4
УКК ₂₀	-1,7	-76,4

Примечание. S_{ε} – изменение условной прочности при растяжении, %; S_{σ} – изменение относительного удлинения при разрыве, %.

Введение в эластомерные композиции на основе комбинации каучуков УКК (табл. 12) обеспечивает получение резин, характеризующихся меньшими изменениями прочностных и эластических характеристик. Исследуемые резины, содержащие УКК в дозировках до 15,00 мас. ч., после теплового старения имеют более высокие значения условной прочности при растяжении (7,2–7,7 МПа) по сравнению с резиной без УКК (6,7 МПа). Характер изменения упруго-прочностных свойств в процессе теплового старения, вероятно, обусловлен структурой, природой и густотой образующейся вулканизационной сетки.

Таблица 12
Изменение упруго-прочностных показателей после теплового старения резин на основе СКИ-3 + СКД

Шифр компонента	S_{ε} , %	S_{σ} , %
	после теплового старения	
Без компонента	-51,8	-74,7
УКК ₅	-43,3	-71,6
УКК ₁₀	-39,2	-69,4
УКК ₁₅	-35,3	-66,0
УКК ₂₀	-35,6	-66,0

Примечание. S_{ε} – изменение условной прочности при растяжении, %; S_{σ} – изменение относительного удлинения при разрыве, %.

В табл. 13 и 14 представлены результаты определения количества поперечных связей на 1 см³ исследуемых вулканизатов на основе БНКС-18

и СКИ-3 + СКД до и после теплового старения соответственно.

Результаты определения количества поперечных связей резин на основе полярного каучука показали, что резины, содержащие УКК, характеризуются большими значениями n (на 8,3–25,0% до теплового старения; на 11,5–42,3% после теплового старения) по сравнению с вулканизатами без исследуемого компонента. Получение резин с большим количеством поперечных связей, вероятно, обусловлено влиянием исследуемого компонента на процесс взаимодействия сшивающего агента с макромолекулами каучука. В случае комбинации неполярных каучуков количество поперечных связей также увеличивается как до, так и после теплового старения до 15,4 и до 23,5% соответственно. При большой густоте сетки ориентация цепных молекул затрудняется, и увеличение числа поперечных связей в этой области приводит к уменьшению прочности вулканизата [23].

Таблица 13
Показатель плотности поперечного сшивания резин на основе БНКС-18

Шифр компонента	$n \cdot 10^{-20}$, см ⁻³	
	до старения	после 72 ч старения
Без компонента	1,2	2,6
УКК ₅	1,2	2,9
УКК ₁₀	1,3	3,5
УКК ₁₅	1,5	3,7
УКК ₂₀	1,5	3,3

Примечание. n – количество поперечных связей в 1 см³ вулканизата, см⁻³.

Таблица 14
Показатель плотности поперечного сшивания резин на основе СКИ-3 + СКД

Шифр компонента	$n \cdot 10^{-20}$, см ⁻³	
	до старения	после 72 ч старения
Без компонента	1,3	1,7
УКК ₅	1,4	1,8
УКК ₁₀	1,4	1,8
УКК ₁₅	1,5	2,1
УКК ₂₀	1,5	2,0

Примечание. n – количество поперечных связей в 1 см³ вулканизата, см⁻³.

Диапазон использования эластомеров распространяется на большинство областей промышленности. Резиновые смеси на основе комбинации СКИ-3 + СКД применяются для изготовления виброизоляторов. Некоторые нагрузки окружающей среды (температура, ультрафиолетовое

излучение и влажность, а также эксплуатационные среды, такие как масло, топливо, кислород и озон или любая их комбинация) влияют на характеристики материала временно или постоянно в течение срока службы, наряду с чисто механическими нагрузками. Экономический и экологический интерес к увеличению долговечности и срока службы возрастает из-за затрат на сырье, электроэнергию, трудовые ресурсы и др. [24]. Необратимое изменение характеристик материала сильно влияет на срок службы и часто носит химический характер. Химическое изменение может быть вызвано газообразными или жидкими окружающими средами, такими как озон, который постоянно изменяет характеристики эластомеров.

Озоностойкость резин с различной дозировкой УКК оценивалась по изменению коэффициента озонного старения резин на основе комбинации каучуков СКИ-3 + СКД. Данный коэффициент определяется как отношение условной прочности при растяжении до озонного старения к прочности после озонного старения (рис. 1).

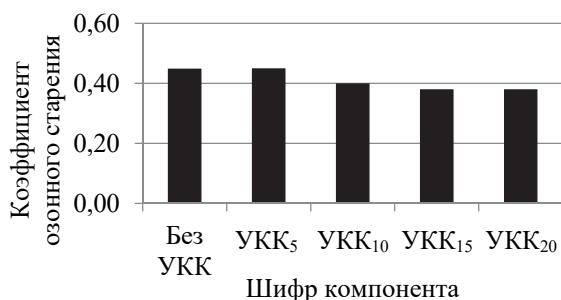


Рис. 1. Зависимость изменения коэффициента озонного старения резин на основе СКИ-3 + СКД от дозировки УКК

Установлено, что использование в составе резиновой смеси УКК приводит к некоторому (до 1,2 раза) снижению коэффициента озонного старения вулканизатов по сравнению с композициями, не содержащими исследуемый УКК. Это, вероятно, обусловлено увеличением плотности сшивки макромолекул при добавлении УКК в резиновые смеси, что в свою очередь приводит к повышению напряжений на химических связях в макромолекулах при действии растягивающего напряжения и более губительному действию озона на них.

Резинотехнические изделия на основе БНКС-18 используются в качестве уплотнительных изделий, ввиду чего важными характеристиками для таких видов изделий являются стойкость к жидким агрессивным средам, износостойкость при проскальзывании и герметизирующая способность.

Результаты исследования стойкости эластомерных композиций на основе БНКС-18, содержащих УКК, к набуханию выявили, что использование

УКК в резине в любых дозировках способствует повышению стойкости вулканизатов к воздействию жидкой агрессивной среды до 21% (рис. 2). Стойкость определяется изменением массы образцов резин при воздействии смеси изооктан : толуол (70 : 30).

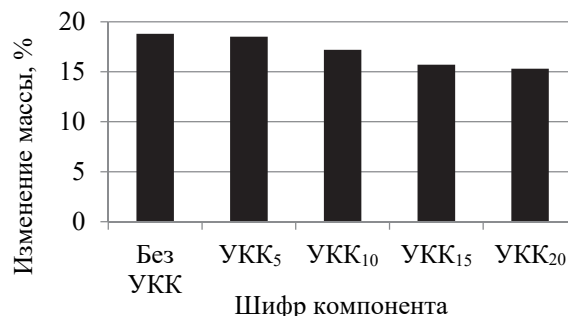


Рис. 2. Зависимость изменения массы вулканизатов на основе БНКС-18 от дозировки УКК при воздействии агрессивной среды

Повышение стойкости резин, в состав которых входит исследуемый УКК, к действию агрессивной среды, возможно, связано непосредственно с ростом плотности поперечного сшивания, а также с усилением взаимодействий частиц УКК с макромолекулами каучука (образование дополнительных физических связей), что в совокупности затрудняет диффузию агрессивных сред в объеме эластомерных композиций.

Основной характеристикой герметизирующей способности резинотехнических изделий является упругое восстановление после приложенной деформации или относительная остаточная деформация сжатия (ООДС). Поскольку геометрия уплотнительных изделий должна оставаться практически постоянной на протяжении всего срока службы, показатель ООДС становится одним из важнейших для резины, характеризующая ее способность сохранять упругие свойства в сжатом состоянии при определенных условиях.

Сравнительный анализ результатов исследования ООДС резин на основе БНКС-18 показал (рис. 3), что использование УКК в составе эластомерных композиций фактически не оказывает влияние на данный показатель.

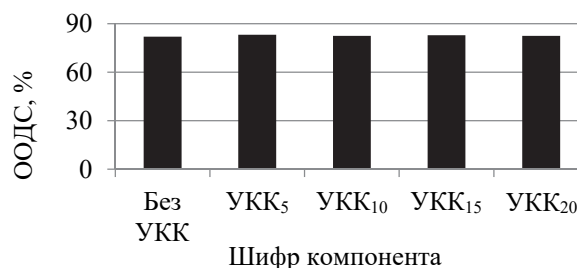


Рис. 3. Зависимость изменения относительной остаточной деформации сжатия резин на основе БНКС-18 от дозировки УКК

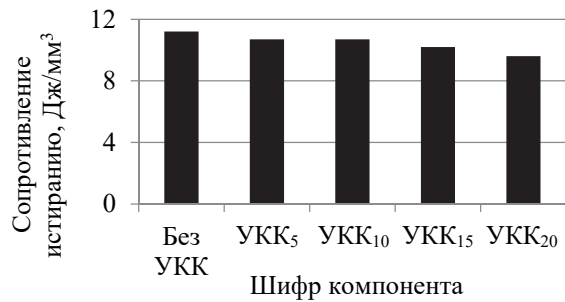


Рис. 4. Зависимость сопротивления истиранию при скольжении резин на основе БНКС-18 от дозировки УКК

Одним из самых важных свойств резиновых изделий можно назвать износостойкость, которая определяется содержанием наполнителя, его морфологией и взаимодействием полимер – наполнитель. Результаты оценки влияния УКК на сопротивление истиранию резин при скольжении показали, что использование УКК в дозировках до 15,00 мас. ч. в эластомерных композициях на основе БНКС-18 не вызывает существенных различий данного показателя (до 9% по ГОСТ 12251–77) по сравнению с резинами, не содержащими УКК (рис. 4).

Список литературы

1. Fan Y., Fowler G. D., Norris C. Potential of a Pyrolytic Coconut Shell as a Sustainable Biofiller for Styrene – Butadiene Rubber // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2017. Vol. 56, no. 16. P. 4779–4791. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b00405.
2. Kumar R., Singh T., Singh H. Solid waste-based hybrid natural fiber polymeric composites // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2015. Vol. 34, no. 23. P. 1979–1985. DOI: 10.1177/0731684415599596.
3. Chaudhary D. S., Jollands M. C., Cser F. Recycling rice hull ash: A filler material for polymeric composites? // *Polymers for Advanced Technologies*. 2004. Vol. 23. P. 147–155. DOI: 10.1002/adv.20000.
4. Effect of wood filler treatment and EBAGMA compatibilizer on morphology and mechanical properties of low density polyethylene/olive husk flour composites / M. Kaci [et al.] // *Express Polymer Letters*. 2007. Vol. 1. P. 467–473. DOI: 10.3144/EXPRESSPOLYMLET.2007.65.
5. Thermogravimetric analysis of rice husk flour filled thermoplastic polymer composites / H.-S. Kim [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2004. Vol. 76, no. 2. P. 395–404. DOI: 10.1023/B:JTAN.0000028020.02657.9B.
6. Characterization of anatomical features and silica distribution in rice husk using microscopic and microanalytical techniques / B.-D. Park [et al.] // *Biomass and Bioenergy*. 2003. Vol. 25, no. 3. P. 319–327. DOI: 10.1016/S0961-9534(03)00014-X.
7. Arayaprane W., Na-Ranong N., Rempel G. L. Application of rice husk ash as fillers in the natural rubber industry // *Journal of Applied Polymer Science*. 2005. Vol. 98, no. 1. P. 34–41. DOI: 10.1002/app.21004.
8. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials / N. Soltani [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. 2015. Vol. 264. P. 899–935. DOI: 10.1016/j.cej.2014.11.056.
9. Characterization of biogenic silica generated by thermo chemical treatment of rice husk / H. A. Alyosef [et al.] // *Particulate Science and Technology: An International Journal*. 2013. Vol. 31, no. 6. P. 524–532. DOI: 10.1080/02726351.2013.782931.
10. Углерод-кремнистый наполнитель для эластомерных композиций / В. В. Боброва [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2022. № 1 (253). С. 89–95.
11. Каучуки и резиновые смеси. Определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни: ГОСТ Р 54552–2011. М.: Стандартинформ, 2018. 27 с.
12. Смеси резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре: ГОСТ 12535–84. М.: Изд-во стандартов, 1985. 33 с.
13. Standard test method for rubber properties – measurement of cure and after-cure dynamic properties using a rotorless shear rheometer: ASTM D6601–02 (2008). URL: <http://www.astm.org> (data of access: 28.06.2016).

Полученные данные согласуются с исследованиями упруго-прочностных характеристик эластомерных композиций, содержащих УКК, так как износостойкость резин непосредственно связана с эластичностью (относительным удлинением при разрыве) вулканизатов: энергия сдвиговых деформаций у менее эластичных систем в большей мере расходуется на разрыв химических связей в цепях каучуков, а не на изменение конформаций участков между узлами вулканизационной сетки.

Заключение. Использование углерод-кремнистого компонента растительного происхождения в дозировке до 10,00 мас. ч. в составе промышленных эластомерных композиций на основе БНКС-18 и СКИ-3 + СКД позволяет сохранять основные эксплуатационные характеристики готовых изделий. Кроме того, введение УКК в композиции на основе БНКС-18 повышает стойкость резин к подвулканизации и несколько снижает показатель вязкости по Муни, что облегчит процесс переработки резиновых смесей. В случае промышленных смесей на основе БНКС-18 использование УКК позволит получать более стойкие резины к действию агрессивных сред.

14. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении: ГОСТ 270–75. М.: Изд-во стандартов, 1975. 29 с.
15. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению: ГОСТ 9.024–74. М.: Изд-во стандартов, 1974. 12 с.
16. Метод определения твердости по Шору А: ГОСТ 263–75. М.: Изд-во стандартов, 1989. 7 с.
17. Методы испытаний на стойкость к старению при статической деформации сжатия: ГОСТ 9.029–74. М.: Изд-во стандартов, 1982. 7 с.
18. Резины. Методы испытаний на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред: ГОСТ 9.030–74. М.: Стандартинформ, 2006. 10 с.
19. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы ускоренных испытаний на стойкость к озонному и термосветозонному старению: ГОСТ 9.026–74. М.: Изд-во стандартов, 1976. 17 с.
20. Резина. Метод определения сопротивления истиранию при качении с проскальзыванием: ГОСТ 12251–77. М.: Изд-во стандартов, 1978. 8 с.
21. Овчаров В. И., Бурмистр М. В., Тютин В. А. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация. М.: Сант-ТМ, 2001. 400 с.
22. Kruželák J., Sýkora R., Hudec I. Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber compounds – overview // *Chemical Papers*. 2016. Vol. 70. P. 1533–1555.
23. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Киров: ВятГУ; Омск: филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.
24. Oxidative ageing of elastomers: experiment and modeling / M. Zaghoudi [et al.] // *Continuum Mechanics and Thermodynamic*. 2022. Vol. 34. P. 1563–1577. DOI: 10.1007/s00161-022-01093-9.

References

1. Fan Y., Fowler G. D., Norris C. Potential of a Pyrolytic Coconut Shell as a Sustainable Biofiller for Styrene – Butadiene Rubber. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, vol. 56, no. 16, pp. 4779–4791. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b00405.
2. Kumar R., Singh T., Singh H. Solid waste-based hybrid natural fiber polymeric composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2015, vol. 34, no. 23, pp. 1979–1985. DOI: 10.1177/0731684415599596.
3. Chaudhary D. S., Jollands M. C., Cser F. Recycling rice hull ash: A filler material for polymeric composites? *Polymers for Advanced Technologies*, 2004, vol. 23, pp. 147–155. DOI: 10.1002/adv.20000.
4. Kaci M., Djidjelli H., Boukerrou A., Zaidi L. Effect of wood filler treatment and EBAGMA compatibilizer on morphology and mechanical properties of low density polyethylene/olive husk flour composites. *Express Polymer Letters*, 2007, vol. 1, pp. 467–473. DOI: 10.3144/EXPRESSPOLYMLET.2007.65.
5. Kim H.-S., Yang H.-S., Kim H.-J., Park H.-J. Thermogravimetric analysis of rice husk flour filled thermoplastic polymer composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004, vol. 76, no. 2, pp. 395–404. DOI: 10.1023/B:JTAN.0000028020.02657.9B.
6. Park B.-D., Wi S. G., Lee K. H., Singh A. P., Yoon T.-H., Kim Y. S. Characterization of anatomical features and silica distribution in rice husk using microscopic and micro-analytical techniques. *Biomass and Bioenergy*, 2003, vol. 25, no. 3, pp. 319–327. DOI: 10.1016/S0961-9534(03)00014-X.
7. Arayaprane W., Na-Ranong N., Rempel G. L. Application of rice husk ash as fillers in the natural rubber industry. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, vol. 98, no. 1, pp. 34–41. DOI: 10.1002/app.21004.
8. Soltani N., Bahrami A., Pech-Canul M. I., Gonzales L. A. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 264, pp. 899–935. DOI: 10.1016/j.cej.2014.11.056.
9. Alyosef H. A., Eilert A., Welscher J., Ibrahim S. S., Denecke R., Schwieger W., Enke D. Characterization of biogenic silica generated by thermochemical treatment of rice husk. *Particulate Science and Technology: An International Journal*, 2013, vol. 31, no. 6, pp. 524–532. DOI: 10.1080/02726351.2013.782931.
10. Bobrova V. V., Prokopchuk N. R., Efremov S. A., Nechipurenko S. V. Carbon-silicon filler for elastomer compositions. *Trudy BGTU [Proceedings of BSTU]*, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geocology, 2022, no. 1 (253), pp. 89–95 (In Russian).
11. GOST R 54552–2011. Rubbers and rubber compounds. Determination of viscosity, stress relaxation and scorch characteristics using a Mooney viscometer. Moscow, Standartinform Publ., 2018. 27 p. (In Russian).
12. GOST 12535–84. A mixture of rubber. Method for the determination of vulcanization characteristics vulcameter. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1985. 33 p. (In Russian).
13. ASTM D6601–02 (2008). Standard test method for rubber properties – measurement of cure and after-cure dynamic properties using a rotorless shear rheometer. Available at: <http://www.astm.org> (accessed 28.06.2016).
14. GOST 270–75. Method for determining elastic-strength properties under tension. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1975. 29 p. (In Russian).

15. GOST 9.024–74. Unified system of protection against corrosion and aging. Rubber. Test methods for resistance to thermal aging. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1974. 12 p. (In Russian).
16. GOST 263–75. Shore A hardness determination method. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1989. 7 p. (In Russian).
17. GOST 9.029–74. Test methods for aging resistance under static compression deformation. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1982. 7 p. (In Russian).
18. GOST 9.030–74. Rubber. Test methods for resistance in an unstressed state to the effects of liquid aggressive media. Moscow, Standartinform Publ., 2006. 10 p. (In Russian).
19. GOST 9.026–74. Unified system of protection against corrosion and aging. Rubber. Methods of accelerated tests for resistance to ozone and thermal light-ozone aging. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1976. 17 p. (In Russian).
20. GOST 12251–77. Rubber. A method for determining the abrasion resistance during rolling with slip-page. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1978. 8 p. (In Russian).
21. Ovcharov V. I., Burmistr M. V., Tyutin V. A. *Svoystva rezinovykh smesey i rezin: otsenka, regulirovaniye, stabilizatsiya* [Properties of rubber compounds and rubbers: evaluation, regulation, stabilization]. Moscow, Sant-TM Publ., 2001. 400 p. (In Russian).
22. Kruželák J., Sýkora R., Hudec I. Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber compounds – overvie. *Chemical Papers*, 2016, vol. 70, pp. 1533–1555.
23. Zhovner N. A., Chirkova N. V., Hlebov G. A. *Struktura i svoystva materialov na osnove elastomerov* [Structure and properties of elastomer-based materials]. Kirov, VyatGU Publ.; Omsk, filial RosZITLP Publ., 2003. 276 p. (In Russian).
24. Zaghdoudi M., Kömmling A., Jaunich M., Wolff D. Oxidative ageing of elastomers: experiment and modeling. *Continuum Mechanics and Thermodynamic*, 2022, vol. 34, pp. 1563–1577. DOI: 10.1007/s00161-022-01093-9.

Информация об авторах

Боброва Валерия Владимировна – аспирант кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lerik_bobrik94@mail.ru

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com

Ефремов Сергей Анатольевич – академик Казахской национальной академии естественных наук, доктор химических наук, профессор, заместитель директора Центра физико-химических методов исследования и анализа. Казахский национальный университет имени аль-Фараби (050040, г. Алматы, пр-т аль-Фараби, 71, Республика Казахстан). E-mail: efremosa@mail.ru

Нечипуренко Сергей Витальевич – кандидат технических наук, ассоциированный профессор, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией композиционных материалов Центра физико-химических методов исследования и анализа. Казахский национальный университет имени аль-Фараби (050040, г. Алматы, пр-т аль-Фараби, 71, Республика Казахстан). E-mail: nechipurenkos@mail.ru

Information about the authors

Bobrova Valeriya Vladimirovna – PhD student, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lerik_bobrik94@mail.ru

Prokopchuk Nikolay Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com

Efremov Sergey Anatol'yevich – Academician of Kazakhstan National Academy of Natural Sciences, DSc (Chemistry), Professor, Deputy Director of the Center for Physico-Chemical Methods of Research and Analysis. Al-Farabi Kazakh National University (71, Al-Farabi Ave., 050040, Almaty, Republic of Kazakhstan). E-mail: efremosa@mail.ru

Nechipurenko Sergey Vital'yevich – PhD (Engineering), Associate Professor, Leading Researcher, Head of the Laboratory of Composite Materials of the Center for Physico-Chemical Methods of Research and Analysis. Al-Farabi Kazakh National University (71, Al-Farabi Ave., 050040, Almaty, Republic of Kazakhstan). E-mail: nechipurenkos@mail.ru

Поступила 26.12.2022

УДК 666.616; 552.11

**С. Е. Баранцева, Ю. А. Климош, Н. Н. Гундилович,
И. М. Азаренко, А. В. Поспелов, М. А. Курилович**
Белорусский государственный технологический университет

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЛАУКОНИТСОДЕРЖАЩИХ ВСКРЫШНЫХ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Приведены результаты исследования возможности использования вскрышных глауконитсодержащих пород разведанного Новодворского месторождения базальтов и туфов Республики Беларусь для получения петроситаллов и каменного литья пироксенового состава. Подтверждено, что при использовании указанных пород их химико-минеральный состав, оксидный состав стекла, температурно-временные параметры его термической обработки являются основными факторами, обуславливающими направленное структуро- и фазообразование при получении стеклокерамических материалов с комплексом требуемых физико-химических свойств. Разработаны составы сырьевых композиций в системе «глауконитсодержащая порода – доломит – глинозем – кальцинированная сода», оптимизированы пределы массового количества сырьевых компонентов шихты и основных оксидов в составе стекла. Установлено, что по геолого-структурной позиции, химическому, минеральному составу и технологическим характеристикам глауконитсодержащие вскрышные породы являются приемлемым отечественным сырьем для получения стеклокерамических материалов с комплексом требуемых показателей основных физико-химических свойств.

Ключевые слова: глауконитсодержащие породы, вскрыша, пески, алевриты, алевролиты, петроситалл, каменное литье, термообработка, фазовый состав, пироксеновый твердый раствор, кристаллизация, хромшпинелид, структура, износостойкость, химическая устойчивость.

Для цитирования: Баранцева С. Е., Климош Ю. А., Гундилович Н. Н., Азаренко И. М., Поспелов А. В., Курилович М. А. Использование глауконитсодержащих вскрышных осадочных пород для получения стеклокерамических материалов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 1 (265). С. 122–130. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-14.

**S. E. Barantseva, Yu. A. Klimosh, M. M. Hundzilovich,
I. M. Azarenko, A. V. Pospelov, M. A. Kurilovich**
Belarusian State Technological University

USE OF GLAUCONITE-CONTAINING OVERBURDEN SEDIMENTARY ROCKS FOR PRODUCING GLASS-CERAMIC MATERIALS

The results of the study of the possibility of using overburden glauconite-containing rocks of the explored Novodvorskoje basalt and tuff deposit of the Republic of Belarus for the production of petrositalls and stone casting of pyroxene composition are presented. It is confirmed that when sedimentary rocks are used, their chemical-mineral composition, the oxide composition of glass, the temperature-time parameters of its heat treatment are the main factors that determine the directed structure and phase formation in the production of glass-ceramic materials with a complex of required physical and chemical properties. Raw materials compositions in the system “glauconite-containing rock – dolomite – alumina – soda ash” have been developed, the limits of the mass amount of raw materials of the mixture and basic oxides in the composition of glass have been optimized. It has been established that in terms of geological and structural position, chemical, mineral composition and technological characteristics, glauconite-containing overburden rocks are an acceptable domestic raw material for obtaining glass-ceramic materials with a set of required indicators of basic physical and chemical properties.

Keywords: glauconite-containing rocks, overburden rocks, sands, aleurite, aleurolite, petrositall, stone casting, heat treatment, phase composition, pyroxene solid solution, crystallization, chrome spinel, structure, wear resistance, chemical reaction.

For citation: Barantseva S. E., Klimosh Yu. A., Hundzilovich M. M., Azarenko I. M., Pospelov A. V., Kurilovich M. A. Use of glauconite-containing overburden sedimentary rocks for producing glass-ceramic materials. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2023, no. 1 (265). pp. 122–130. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-14 (In Russian).

Введение. В Республике Беларусь выявлено новое месторождение базальтов и сапонитсодержащих базальтовых туфов – Новодворское, расположенное

в Пинском районе Брестской области. Полезными ископаемыми на месторождении являются вулканогенные отложения, сложенные толеитовыми

базальтами, туфами основного состава, туффитами и лавобрекчиями. Попутные полезные ископаемые представлены вскрышными породами – песками кварцевыми и полевошпат-кварцевыми четвертичного возраста, песками кварцевыми и алевритами глауконит-кварцевыми палеогенового возраста. Предварительно оцененные запасы вскрышных глауконитсодержащих пород по категориям С1+С2 составляют 77,098 млн м³.

Целью настоящей работы является изучение и оценка возможности использования глауконитсодержащих вскрышных пород в качестве основного компонента сырьевой композиции для получения стеклокерамических материалов – петроситаллов и каменного литя.

Специфика глауконитсодержащих вскрышных пород заключается в условиях их залегания тремя горизонтами (пластами) – верхним, средним и нижним, минеральный состав которых представлен в основном кварцем (SiO₂), полевыми шпатами (альбит Na(AlSi₃O₈), анортит Ca(Al₂Si₂O₈), ортоклаз K(AlSi₃O₈)). Содержание минерала глауконита (K(Fe³⁺, Al, Fe²⁺, Mg)(AlSi₃O₁₀)(OH)₂ · nH₂O) в породах варьирует в пределах 10–25 мас. %; присутствуют в небольших количествах каолинит (Al₄(Si₄O₁₀)(OH)₈), мусковит (KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂), сидерит (FeCO₃) и фосфаты ((CH₃O)_nP(O)(OH)_{3-n}) [1]. Средней химический состав глауконитсодержащих пород Новодворского месторождения характеризуется присутствием оксидов в следующих пределах, мас. %: SiO₂ – 69,01–74,85; Al₂O₃ – 6,49–10,74; FeO – 11,65–12,06; MgO – 1,10–1,56; CaO – 0,44–0,86; K₂O – 1,47–1,76; MnO – 0,19–0,28; CuO – 1,39–2,18; TiO₂ – 0,53–0,77; Ag₂O – 0,25–0,33; SO₃ – 1,02–1,14 [1].

Таким образом, по химическому составу как основному критерию оценки пригодности этого вида сырья для получения силикатных материалов глауконитсодержащие породы вышеуказанных трех горизонтов практически аналогичны, поэтому нами использовалась валовая порода, содержащая их равные количества, которой присвоен индекс ОВ, что исключает необходимость их селективной добычи.

Фотографии вскрышных пород попутных глауконитсодержащих полезных ископаемых каждого горизонта, согласно строению толщи Новодворского месторождения базальтов и туфов, предоставленных РУП «НПЦ по геологии», приведены на рис. 1.

Породы верхнего горизонта представлены зеленовато-серыми алевритами, часто песчанистыми, реже глинистыми, глауконит-кварцевыми слюдястыми; среднего – зеленовато-серыми песками кварцевыми глауконитсодержащими от мелкозернистых до средне- и крупнозернистых; нижнего – слюдястыми голубовато-зеленовато-серого цвета алевритами и алевритами мелкотонко-

зернистыми глауконит-кварцевыми слюдястыми слабо- или крепкоцементированными.

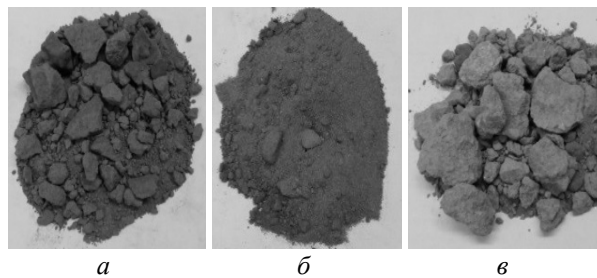


Рис. 1. Фотографии экспериментальных проб глауконитсодержащей вскрышной породы различных горизонтов Новодворского месторождения базальтов и туфов: а – верхний горизонт; б – средний; в – нижний

Основная часть. Предпосылкой для получения пироксеновых стеклокерамических материалов с высокими показателями износостойкости и химической устойчивости является прогнозирование составов и получение стекол из вышеуказанных материалов с последующей термической обработкой опытных образцов по соответствующим температурно-временным режимам.

Известно, что вся гамма полимерных силикатных структур от каркасных до островных, представленных изолированными тетраэдрами, заключена между отношением O / Si = 2–4, поэтому кристаллохимический параметр R = O / Si (кислородное число) соответствует определенному типу структуры и для цепочечных силикатов составляет 2,9–3,1 [2, 3].

Согласно результатам ранее проведенных исследований и данным литературы [4, 5], учитывая возможность присутствия в цепочечных структурах до 25% алюмоокислородных тетраэдров, для расчета кислородного числа использована формула R = O / (Si + 0,25Al).

Проектируемый состав стекла для получения стеклокерамических материалов базировался на соблюдении соотношения основных пироксенообразующих оксидов. Из формулы диопсида (CaO · MgO · 2SiO₂) массовое соотношение оксидов MgO / CaO и SiO₂ / (MgO + CaO) в проектируемом составе приближалось к стехиометрическому. Значение рассчитанного кислородного числа R = 3,1 соответствует расположению кремнекислородных тетраэдров в одном измерении и относится к цепочечным структурам [2, 3].

Возможность использования глауконитсодержащих пород для получения стеклокерамических материалов ранее не изучалась. При выполнении экспериментальных исследований в качестве основного компонента использовалась валовая глауконитсодержащая порода, а также компоненты, химический состав которых приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сырьевых компонентов

Компоненты шихты	Массовое содержание оксидов, %											Потери при прокаливании, %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	Ag ₂ O	CuO	
Порода (ОВ)	72,75	8,11	0,77	9,10	1,19	1,75	1,92	0,33	0,14	0,28	1,74	1,90
Доломит	3,5	1,6	–	0,18	29,5	20,5	–	–	–	–	–	44,7
Сода кальцинированная	–	–	–	–	–	–	–	58,0	–	–	–	42,0
Глинозем	–	99,9	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Для получения стеклокристаллических материалов исходную шихту варили по определенному температурному режиму и полученную стекломассу формовали обычными способами [6, 7]. После отжига повторно нагревали для образования зародышей кристаллов стимулятора, которые становятся гетерогенными центрами для формирования в процессе дальнейшей термической обработки проектируемых пироксеновых кристаллических фаз.

Продолжительность второй стадии термообработки обычно на 100°C ниже температуры плавления основной кристаллической фазы, в нашем случае пироксеновой [6, 7].

Технологический процесс производства каменного литья [8, 9] включает выбор петруггического сырья, плавление шихты и образование исходного расплава, заливку в формы, затвердевание и кристаллизацию расплава по определенному режиму термообработки, регулируемое охлаждение изделий для обеспечения прогнозируемых свойств литого материала. Таким образом, петруггический процесс объединяет ряд сложных явлений и технологических операций, от правильного проведения которых зависит качество и свойства конечного литого продукта.

Основой для получения каменного литья служат минералы пироксенового ряда, способные к широким изоморфным замещениям катионов в кристаллической решетке. Любой представитель пироксенов можно рассматривать как структурный аналог диопсида CaMgSi₂O₆, в котором кремний, кальций и магний частично или полностью замещаются другими элементами. Структурная формула пироксена XYZ₂O₆, где X = Na¹⁺, K¹⁺, Ca²⁺; Y = Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Ti³⁺; Z = Al³⁺, Si⁴⁺, Fe³⁺, Ti³⁺, Ti⁴⁺ [6, 10–12].

Из этой формулы следует, что элементы, входящие в состав горных пород, могут изовалентно или гетеровалентно замещаться в кристаллической решетке пироксена. Это требует корректировки состава используемых пород, являющихся основным компонентом сырьевых композиций стеклокерамических материалов, для обеспечения возможности встраивания основных элементов в структурную формулу пироксена.

Синтезируемое на основе глауконитсодержащих вскрышных пород стекло, которому присвоен индекс ГЛС, является основой для получения как петроситалла по классической технологии (кристаллизацией образцов после отжига), так и каменного литья (кристаллизацией непосредственно после формования образцов).

Сырьевая композиция для получения стекла включала валовую глауконитсодержащую породу в качестве основного компонента (72–75 мас. %), а также доломит, соду кальцинированную, глинозем. В качестве стимулятора кристаллизации использовался оксид хрома в количестве 1 мас. %. Шихту для получения стекла готовили по традиционной технологии с сухой подготовкой сырьевых материалов, варку стекла осуществляли в газовой печи периодического действия при температуре 1450–1470°C с выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

Фотография образцов стекла ГЛС представлена на рис. 2, а условия синтеза, технологические характеристики и свойства приведены в табл. 2.



Рис. 2. Фотография образцов стекла ГЛС

Кислото- и щелочестойкость стекол и стеклокристаллических материалов определяли по отношению к 1 н. растворам H₂SO₄ и NaOH соответственно.

Таблица 2
Условия синтеза, технологические характеристики и свойства стекла ГЛС

Условия синтеза, технологические характеристики и свойства	Опытные образцы стекла
Технологические параметры:	
– температура варки, °С	1450–1470
– температура выработки, °С	1210–1230
– склонность к кристаллизации	Поверхностная пленка
– формовочная способность	Удовлетворительная
– температура отжига, °С	580–610
– время отжига, мин	45–60
– интервал размягчения, °С	660–690
Физико-химические свойства:	
– плотность, кг/м ³	2600–2700
– микротвердость, МПа	6650–6700
– химическая устойчивость, %:	
к кислотам	67,5
щелочам	95,3

По результатам градиентной кристаллизации выделены следующие наиболее характерные температурные интервалы: 600–730°С – стекло без изменения; 730–850°С – поверхностная кристаллическая пленка; 850–915°С – кристаллическая корка; 915–935°С – кристаллическая структура с присутствием значительного количества стекловидной фазы; 935–1000°С – плотная мелкокристаллическая структура.

Для получения сведений о процессах кристаллизации стекла ГЛС была проведена термическая обработка образцов при различных температурных экспозициях, в частности 840, 900, 930 и 970°С, выбранных на основе данных градиентной кристаллизации и соответствующих наиболее характерным изменениям поведения стекла при нагревании. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (DSC 404 F3 Pegasus, NETZSCH, Германия) в комплексе с электронной сканирующей микроскопией (JEOL JSM-5610 LV, Япония), оснащенной системой локального микронзондового химического анализа (EDX JED-2201 JEOL, Япония), позволили проследить за ходом кристаллизационного процесса, что впоследствии позволило оптимизировать параметры режима термической обработки (рис. 3).

Установлено, что при термической обработке исходного стекла на кривой ДСК присутствуют следующие термоэффекты: экзоэффект при 326,1°С соответствует переходу оксида железа из α - в γ -форму; эндоэффект при температуре 704,6°С соответствует размягчению стекла; максимальная температура экзоэффекта 932°С соответствует наиболее интенсивному формированию кристаллической фазы. Изменений в структуре

стекла не наблюдается вплоть до 840°С, кривые ДСК и структура стекла практически не изменяются (рис. 3). Затем в интервале термообработки 840–900°С благодаря использованию инициатора кристаллизации – оксида хрома – образуются центры кристаллизации, представленные, очевидно, хромшпинелидами.

В интервале 900–930°С на центрах кристаллизации формируются сферолитоподобные кристаллические образования предполагаемой пироксеновой фазы в виде твердого раствора типа авгита, характеризующегося достаточно высокими показателями физико-химических свойств, особенно химической устойчивости, износостойкости, механической прочности при изгибе и микротвердости [13].

На кривых ДСК наблюдается резкое уменьшение интенсивности экзотермического эффекта, соответствующего процессу кристаллизации вплоть до его полного исчезновения в интервале 930–970°С, что свидетельствует о его практически полном завершении (рис. 3).

Следует отметить, что процесс кристаллизации стекла ГЛС с использованием в качестве основного сырьевого компонента глауконитсодержащей вскрышной породы происходит практически полностью по аналогии с процессами получения ряда известных пироксеновых ситаллов, петроситаллов, шлакоситаллов и каменного литья [13–15].

Для идентификации образующихся кристаллических фаз и определения их химического состава рассмотрен фрагмент электронно-микроскопического изображения поверхности свежего скола образца стекла, термообработанного при температуре 900°С (рис. 4), на котором отмечены локальные области микронзондового химического анализа. Участок, обозначенный точкой 1, принадлежит центру кристаллизации, а точкой 2 – формирующейся кристаллической фазе.

В табл. 3 представлены результаты электронно-зондового химического анализа локальных областей скола образца (рис. 4).

Таблица 3
Химический состав локальных областей образца стекла, термообработанного при температуре 900°С

Оксиды	Содержание оксидов, мас. %	
	область 1	область 2
SiO ₂	22,83	64,50
Al ₂ O ₃	5,81	8,05
CaO	2,45	8,23
MgO	18,27	11,08
Fe ₂ O ₃	4,91	1,80
Na ₂ O	4,47	
K ₂ O	–	0,73
Cr ₂ O ₃	41,26	0,30
SO ₃	–	0,18

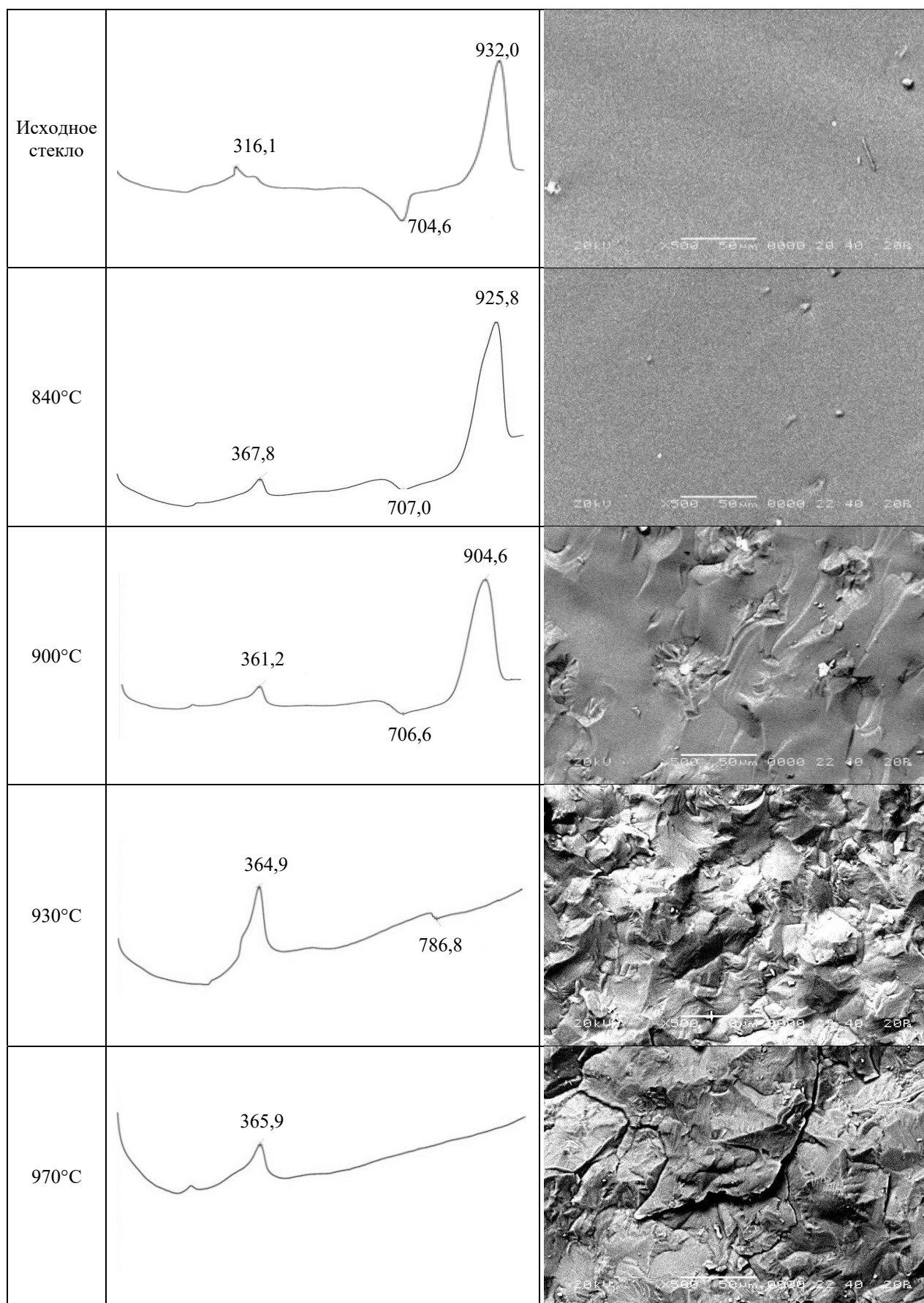


Рис. 3. Кривые ДСК и электронно-микроскопическое изображение поверхности сколов образцов стекла ГЛС по мере термообработки

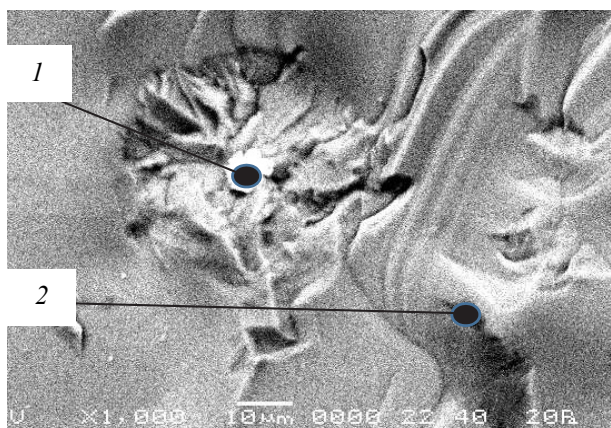


Рис. 4. Фрагмент электронно-микроскопического изображения скола образца, термообработанного при температуре 900°C, с локальными областями микрозондового анализа:

- 1 – центр кристаллизации;
- 2 – кристаллическая фаза

Таким образом, установлено, что при термической обработке стекла при температуре 840–900°C благодаря использованию инициатора кристаллизации – оксида хрома – образуются центры кристаллизации со структурой хромшпинелида типа $((\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_4)$, что подтверждается результатами электронно-зондового химического анализа его локальной области (рис. 4, точка 1; табл. 3). В интервале температур 900–930°C формируется основная химически- и износостойкая пироксеновая фаза – твердый раствор типа авгита $(\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6)$ (рис. 4, точка 2; табл. 3), что подтверждается отсутствием термических эффектов на кривых ДСК, соответствующих процессам кристаллизации (рис. 3).

Данные рентгенофазового анализа, проведенного с использованием рентгеновского дифрактометра Miniflex 600 (Rigaku, Япония) в диапазоне углов 5–70°, подтверждают, что в термообработанных образцах основной кристаллической фазой является авгит, обеспечивающий комплекс достаточно высоких показателей физико-химических свойств материалов. Присутствует также небольшое количество кристобалита (SiO_2) и кальциевого клиноферросилита ($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$).

При получении петроситалла и каменного литья в обоих случаях в качестве основы использовался состав стекла ГЛС.

Образцы петроситалла изготавливались отливкой с отжигом при температуре 580°C, охлаждением и последующей кристаллизацией при максимальной температуре 920–940°C в течение 1 ч. Фотография образцов представлена на рис. 5.

Образцы каменного литья (рис. 6) изготавливали отливкой в металлические формы с их последующей кристаллизацией непосредственно после их затвердевания в электрической печи

сначала при 710°C с выдержкой 20 мин, а затем при 900–910°C с выдержкой в течение 20 мин в соответствии с камнелитейной технологией [8, 9].

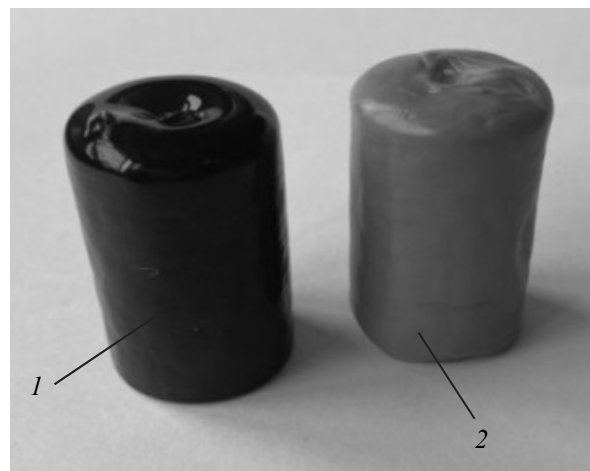


Рис. 5. Фотография образцов стекла ГЛС (1) и петроситалла (2), полученного его термической обработкой



Рис. 6. Фотография образцов каменного литья

На рис. 7 представлено электронно-микроскопическое изображение поверхности сколов петроситалла и каменного литья, полученных при термообработке по оптимальным режимам. Структура образцов петроситалла и каменного литья характеризуется высокой степенью кристаллизации, она плотная, однородная. Отчетливо прослеживается присутствие равномерно распределенных центров кристаллизации (рис. 7, а), на которых формируется пироксеновая кристаллическая фаза, а высокие физико-механические свойства материалов обусловлены плотно сцементированными остаточной стекловидной фазой кристаллическими образованиями пироксеновой фазы – авгита.

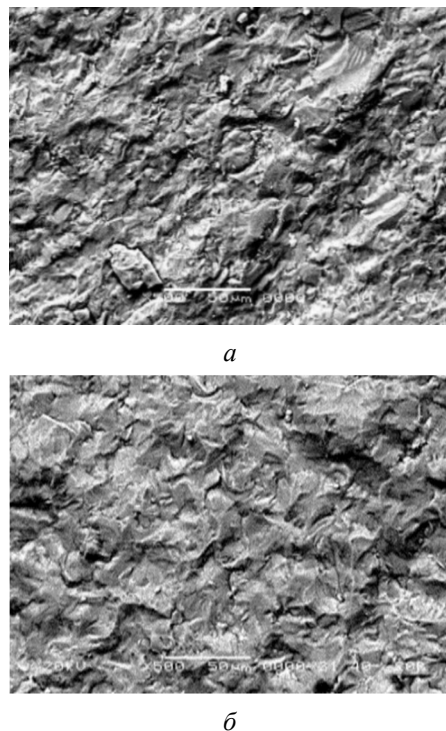


Рис. 7. Электронно-микроскопическое изображение поверхности сколов образцов петроситалла (а) и каменного литья (б) ($\times 500$)

Структура образца каменного литья (рис. 7, б) почти не отличается от структуры петроситалла, отмечено лишь менее выраженное наличие центров кристаллизации, а также некоторое укрупнение кристаллических образований.

Технологические характеристики и свойства петроситалла и каменного литья, полученных на основе стекла ГЛС, приведены в табл. 4.

Данные по определению основных критериевых свойств полученных материалов свидетельствуют о высокой износостойкости и химической устойчивости как петроситалла, так и каменного литья.

Заключение. Результаты исследования возможности использования вскрышных пород Новодворского месторождения (Пинский район Брестской области) – базальтов и туфов – показали перспективность и целесообразность их применения для получения стеклокерамических материалов. Разработаны составы сырьевых композиций в системе «глауконитсодержащая порода – доломит – глинозем – кальцинированная сода», оптимизированы пределы массового количества сырьевых компонентов шихты и основных оксидов в стеклах. Установлено, что главным критериевым фактором получения качественных стекол является рациональное сочетание тугоплавких и легкоплавких оксидов, что обеспечивает однородность стекол, требуемую выработочную вязкость, способность формоваться различными способами, отсутствие склонности к кристаллизации, черный цвет в массе, а также комплекс удовлетворительных физико-химических свойств.

Подтверждена целесообразность использования вскрышных глауконитсодержащих пород разведанного Новодворского месторождения для получения петроситалла и каменного литья пироксенового состава. Установлено, что по геологической позиции, химическому, минеральному составу и технологическим характеристикам глауконитсодержащие вскрышные породы являются приемлемым отечественным сырьем для получения стеклокерамических материалов.

Таблица 4

Технологические характеристики и свойства петроситалла и каменного литья

Условия получения петроситалла и каменного литья и их свойства	Опытные образцы	
	петроситалл	каменное литье
Условия термической обработки стекла:		
– режим термообработки	Двухстадийный	Двухстадийный
– температура первой стадии, °С	710	710
– скорость подъема температуры, °С/ч	240	–
– выдержка, мин	60	20
– температура второй стадии, °С	920–940	920
– скорость подъема температуры, °С/ч	240	400
– выдержка, мин	60	20
Размер кристаллов, мкм:		
– петроситалл	Менее 10	–
– каменное литье	–	10–30
Физико-химические свойства:		
– плотность, кг/м ³	2800–3000	3100–3300
– микротвердость, МПа	8100–8120	8780–8800
– износостойкость, г/см ²	0,02–0,03	0,01–0,02
– химическая устойчивость, %:		
к кислотам	99,3–99,5	99,3–99,8
щелочам	97,3–97,5	97,1–97,7

Полученные результаты представляют интерес для предприятий горнодобывающей промышленности, металлургической и машиностроительной отрасли, промышленности строительных материалов. Использование вскрышных глауконитсодержащих

песков, алевритов и алевролитов, которые могут стать отходами при организации промышленной добычи базальтов и туфов Новодворского месторождения, будет способствовать также снижению региональной экологической напряженности.

Список литературы

1. Глауконитсодержащие породы поискового участка Пинский (Беларусь) / О. Ф. Кузьменкова [и др.] // Геология и минерально-сырьевые ресурсы запада Восточно-Европейской платформы: проблемы изучения и рационального использования. Минск: СтройМедиаПроект, 2017. С. 172–176.
2. Аппен А. А. Химия стекла. Л.: Химия, 1970. 350 с.
3. Белов Н. В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1961. 68 с.
4. Жунина Л. А., Кузьменков М. И., Яглов В. Н. Пироксеновые ситаллы. Минск: БГУ, 1974. 222 с.
5. Баранцева С. Е. Синтез и исследование пироксенового шлакоситалла на основе доменного шлака: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Минск, 1972. 36 с.
6. Павлушкин Н. М. Основы технологии ситаллов. М.: Изд-во литературы по строительству, 1970. 352 с.
7. Макмиллан П. У. Стеклокерамика. М.: Мир, 1967. 263 с.
8. Хан Б. Х. Проблемы производства и использования каменного литья в народном хозяйстве // Проблемы каменного литья: сб. ст. 1975. Вып. 3. С. 3–22.
9. Экспериментальная и техническая петрология / А. М. Батанова [и др.]. М.: Научный мир, 2000. 415 с.
10. Батти Х., Принг А. Минералогия для студентов. М.: Мир, 2001. 429 с.
11. Торопов Н. А., Булак Л. Н. Кристаллография и минералогия. Л.: Стройиздат, 1972. 503 с.
12. Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы: в 5 т. М.: Мир. Т. 2. 1965. С. 9, 52; Т. 5. 1966. С. 69, 148.
13. Саркисов П. Д. Направленная кристаллизация стекла – основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1997. 218 с.
14. Использование магматических пород Республики Беларусь для синтеза стекол, петроситаллов и каменного литья / С. Е. Баранцева [и др.] // Стекло и керамика. 2019. № 7. С. 31–36.
15. Перспективы использования диабазов кристаллического фундамента Беларуси для получения силикатных материалов / С. Е. Баранцева [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2020. Т. 56, № 1. С. 114–124.

References

1. Kuzmenkova O. F., Streltsova G. D., Minenkova T. M., Lappo G. A., Kachanko G. B., Laptsevich A. G., Lugin A. G., Mankevich S. S. Glauconite-bearing rocks of the Pinskiy prospecting site (Belarus). *Geologiya i mineral'no-syr'yevyye resursy zapada Vostochno-Evropeyskoy platformy: problemy izucheniya i ratsional'nogo ispol'zovaniya* [Geology and mineral resources of the west of the East European platform: problems of study and rational use]. Minsk, StroyMediaProekt Publ., 2017, pp. 172–176 (In Russian).
2. Appen A. A. *Khimiya stekla* [Chemistry of glass]. Leningrad, Khimiya Publ., 1970. 350 p. (In Russian).
3. Belov N. V. *Kristallohimiya silikatov s krupnymi kationami* [Crystal chemistry of silicates with large cations]. Moscow, Izdatel'stvo Akademii nauk SSSR Publ., 1961. 68 p. (In Russian).
4. Zhunina L. A., Kuzmenkov M. I., Yaglov V. N. *Piroksenovyie sitally* [Pyroxene glass-ceramics]. Minsk, BGU Publ., 1974. 222 p. (In Russian).
5. Barantseva S. E. *Sintez i issledovaniye piroksenovogo shlakositalla na osnove domennogo shlaka. Avtoreferat dissertatsii kandidata tekhnicheskikh nauk* [Synthesis and study of pyroxene slag-ceramic based on blast-furnace slag. Abstract of thesis PhD (Engineering)]. Minsk, 1972. 36 p. (In Russian).
6. Pavlushkin N. M. *Osnovy tekhnologii sitallov* [Fundamentals of glass-ceramic technology]. Moscow, Izdatel'stvo literatury po stroitel'stvu Publ., 1970. 352 p. (In Russian).
7. Makmillan P. U. *Steklokeramika* [Glass ceramics]. Moscow, Mir Publ., 1967. 263 p. (In Russian).
8. Khan B. Kh. Problems of production and use of stone casting in the national economy. *Problemy kamennogo lit'ya* [Problems of stone casting: a collection of articles], 1975, issue 3, pp. 3–22 (In Russian).
9. Batanova A. M., Gramenitsky E. N., Kotelnikov A. R., Plechov P. Yu., Shchekina T. I. *Eksperimental'naya i tekhnicheskaya petrologiya* [Experimental and technical petrology]. Moscow, Nauchnyy mir Publ., 2000. 415 p. (In Russian).
10. Batti Kh., Pring A. *Mineralogiya dlya studentov* [Mineralogy for students]. Moscow, Mir Publ., 2001. 429 p. (In Russian).

11. Toropov N. A., Bulak L. N. *Kristallografiya i mineralogiya* [Crystallography and mineralogy]. Leningrad, Stroyizdat Publ., 1972. 503 p. (In Russian).
12. Dir U. A., Haur R. A., Zusman Dzh. *Porodoobrazuyushchiye mineraly: v 5 t.* [Rock-forming mineral: in 5 vol.]. Moscow, Mir Publ. Vol. 2. 1965. P. 9, 52; 1966. Vol. 2. P. 69, 148 (In Russian).
13. Sarkisov P. D. *Napravlenneya kristallizatsiya stekla – osnova polucheniya mnogofunktional'nykh steklokristallicheskikh materialov* [Directed crystallization of glass as a basis for obtaining multifunctional glass-ceramic materials]. Moscow, RKhTU im. D. I. Mendeleeva Publ., 1997. 218 p. (In Russian).
14. Barantseva S. E., Poznyak A. I., Klimosh Yu. A., Gundilovich N. N. Use of igneous rocks of the Republic of Belarus for the synthesis of glasses, petrosittals and stone casting. *Steklo i keramika* [Glass and Ceramics], 2019, no. 7, pp. 31–36 (In Russian).
15. Barantseva S. E., Klimosh Yu. A., Gundilovich N. N., Poznyak A. I., Tolkachikova A. A., Taran L. N. Prospects for the use of diabases of the crystalline basement of Belarus for the production of silicate materials. *Vesti Natsional'noy akademii navyk Belarusi* [Bulletin of the National Academy of Sciences of Belarus], Chemical Sciences Series, 2020, vol. 56, no. 1, pp. 114–124 (In Russian).

Информация об авторах

Баранцева Светлана Евгеньевна – кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: svetbar@tut.by

Климош Юрий Александрович – кандидат технических наук, доцент, декан факультета «Химическая технология и техника». Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: klim-aspir@mail.ru

Гундилович Николай Николаевич – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kolgund@mail.ru

Азаренко Ирина Михайловна – младший научный сотрудник кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ir_az@mail.ru

Поспелов Андрей Владимирович – младший научный сотрудник Центра физико-химических методов исследования. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Andrei29088@mail.ru

Курилович Мария Андреевна – стажер младшего научного сотрудника кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kurillovich.maria@gmail.com

Information about the authors

Barantseva Svetlana Evgen'yevna – PhD (Engineering), Associate Professor, Senior Researcher, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: svetbar@tut.by

Klimosh Yuriy Aleksandrovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Dean of the Faculty of Chemical Technology and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: klim-aspir@mail.ru

Hundzilovich Mikalai Mikalaevich – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kolgund@mail.ru

Azarenko Irina Mikhaylovna – Junior Researcher, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ir_az@mail.ru

Pospelov Andrey Vladimirovich – Junior Researcher, the Center for Physical and Chemical Research Methods. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Andrei29088@mail.ru

Kurilovich Mariya Andreevna – Trainee of Junior Researcher, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kurillovich.maria@gmail.com

Поступила 03.11.2022

ГЕОЭКОЛОГИЯ GEOECOLOGY

УДК 595.799+595.422

К. Д. Манулик¹, Е. А. Флюрик², Л. Г. Григорьева³

¹Национальный детский технопарк

²Белорусский государственный технологический университет

³ГУО «Гимназия № 146 г. Минска»

РАСТИТЕЛЬНАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ БОРЬБЫ С ВАРРОАТОЗОМ

Разработки, описанные в данной статье, относятся к вопросам борьбы с заболеваниями медоносных пчел (*Apis mellifera carnica*). Варроатоз – инвазивное заразное заболевание пчел, вызванное деятельностью клеща *Varroa destructor*. Данное заболевание при бесконтрольном течении может привести к гибели пчелиной семьи. Сложность борьбы обусловлена повсеместным распространением возбудителя и хорошими адаптационными приспособлениями клеща, выработанными за десятилетия борьбы с ним.

В обзоре представлены физические, химические, биологические и зоотехнические методы борьбы с клещом. Перечислены препараты с указанием действующих веществ, которые используются в настоящее время для лечения зараженных пчелиных семей.

На основании проведенного литературного обзора было выбрано растительное сырье, проявившее себя в качестве эффективного средства для борьбы с варроатозом. Для дальнейшей работы были отобраны укроп пахучий (*Anethum graveolens*) и пихта сибирская (*Abies sibirica*). На основе данного сырья были разработаны несколько препаративных форм (экстракт в ампулах, лиофилизированный порошок растительной композиции, нанесенный на древесный носитель).

Первая препаративная форма (экстракт) была получена с использованием 40%-ной водно-спиртовой смеси с соотношением экстрагент : сырье – 2 : 1, укроп пахучий : пихта сибирская – 70 : 30. Полученную настойку упарили, экстракт запаляли в ампулы. Спирт необходимо удалять, так как данное вещество действует на пчел возбуждающе и приносит вред всей пчелиной семье.

Другая форма была получена на основе водной настойки растительного сырья (соотношение компонентов аналогичное). Настойку с использованием лиофильной сушки высушили до порошкообразного состояния. Порошок нанесли на носитель, в качестве которого выступали кусочки дерева.

В ходе исследования был проведен фармакогностический анализ растительного сырья, а также установлены показатели, по которым необходимо оценивать качество композиций, полученных на основе выбранного растительного сырья (содержание тимола, экстрактивных веществ и др.).

Опытные испытания разработанных композиций показали высокую эффективность их действия на клеща.

Ключевые слова: медоносная пчела, *Apis mellifera carnica*, клещ, *Varroa destructor*, варроатоз, укроп пахучий, *Anethum graveolens*, пихта сибирская, *Abies sibirica*.

Для цитирования: Манулик К. Д., Флюрик Е. А., Григорьева Л. Г. Растительная композиция для борьбы с варроатозом // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 1 (265). С. 131–140. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-15.

К. D. Manulik¹, E. A. Flyurik², L. G. Grigoryeva³

¹National Children's Technopark

²Belarusian State Technological University

³State Educational Establishment "Gymnasium no. 146 of Minsk"

PLANT COMPOSITION FOR FIGHTING VARROATOSIS

The developments described in this article relate to the control of diseases of honey bees (*Apis mellifera carnica*). Varroatosis is an invasive contagious disease of bees caused by the activity of the *Varroa destructor* mite. This disease, if uncontrolled, can lead to the death of the bee colony. The complexity of the fight is due to the ubiquitous distribution of the pathogen and the good adaptive adaptations of the tick, developed over decades of fighting it.

The review presents physical, chemical, biological and zootechnical methods of tick control. The drugs are listed, indicating the active substances that are currently used to treat infected bee colonies.

Based on the literature review, a plant material was selected that proved to be an effective remedy for combating varroosis. *Anethum graveolens* and *Abies sibirica* were selected for further work. Using a 40% water-alcohol mixture, a tincture was obtained with a ratio of extractant : raw material – 2 : 1 and a ratio of herbal components fragrant *Anethum graveolens* : *Abies sibirica* – 70 : 30. The resulting tincture was evaporated, the extract was sealed into ampoules. Alcohol must be removed, because this substance has an exciting effect on bees and harms the entire bee family.

Another form of the preparation was obtained on the basis of an aqueous tincture of plant materials (ratios of plant components and extractant : raw material, similar). The tincture, using freeze-drying, was dried to a powder.

In the course of the study, a pharmacognostic analysis of plant materials was carried out. And also indicators were established by which it is necessary to evaluate the quality of the tincture obtained on the basis of the selected plant raw materials (the content of thymol, extractives, etc.).

Experimental tests of the preparation have shown a high efficiency of the action on the tick.

Keywords: honey bee, *Apis mellifera carnica*, mite, *Varroa destructor*, varroosis, *Anethum graveolens*, *Abies sibirica*.

For citation: Manulik K. D., Flyurik E. A., Grigoryeva L. G. Plant composition for fighting varroosis. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2023, no. 1 (265), pp. 131–140. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-15 (In Russian).

Введение. Известным фактом является то, что без пчел исчезнут опыляемые растения, что в свою очередь приведет к гибели всего живого. Поэтому сохранение пчел является весьма важной задачей человечества.

Пчелиная семья – это сообщество, которое функционирует как единое целое, и если одна из составляющих этой системы подвергается негативному воздействию, то страдает все сообщество.

В литературе можно встретить различные классификации болезней пчел. Наиболее научно обоснованной, на наш взгляд, является классификация болезней по происхождению (рис. 1) [1, 2].

К широко распространенным заболеваниям относятся европейский гнилец, варроатоз, вирусный паралич, браулез и др. [2].

Варроатоз (варрооз) – наиболее опасное и распространенное инвазионное заболевание взрослых особей пчелиной семьи, их личинок и куколок, которое характеризуется появлением неспособных к полету трутней и пчел, гибелью расплода и может привести к гибели пчелиных семей в первую половину зимовки.

В настоящее время существует ряд способов лечения и профилактики данного заболевания, однако все они имеют как ряд достоинств, так и огромный спектр недостатков.

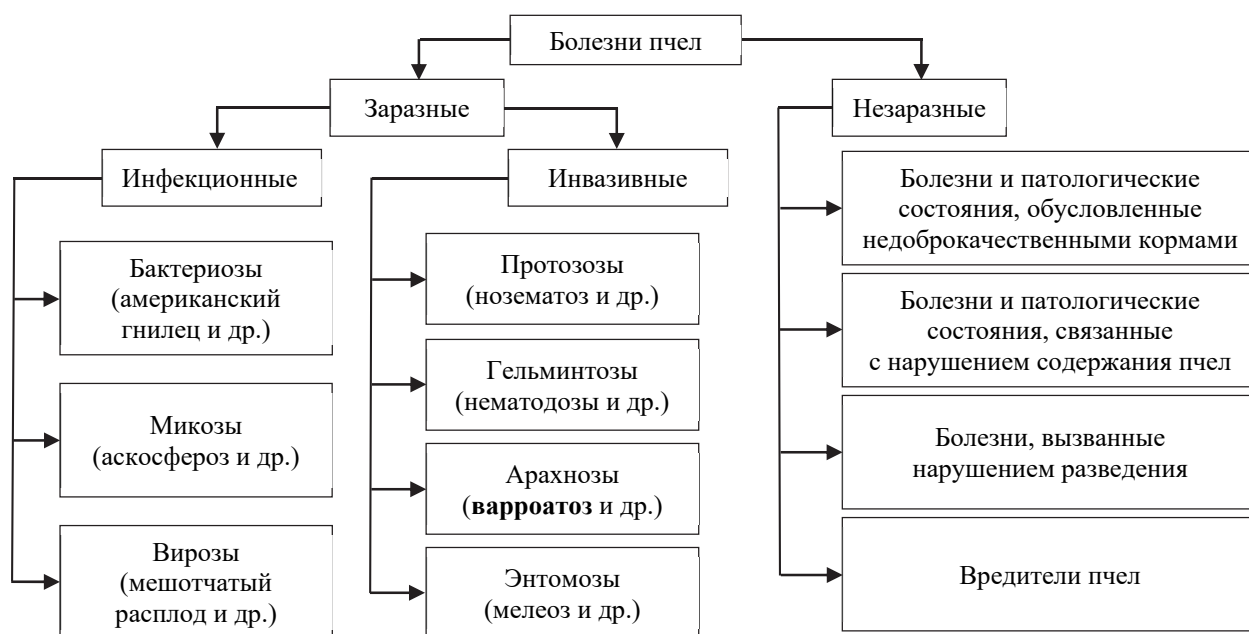


Рис. 1. Классификация заболеваний пчел

Наиболее широкое применение нашли акарициды, но это привело к нарастающему развитию резистентности к данным лекарственным препаратам. Кроме того, еще одним важным аспектом, который нельзя недооценивать, является токсичность и стойкость данных химических веществ в окружающей среде.

Поэтому весьма актуальной, на наш взгляд, задачей является создание нового безопасного как для пчел, так для человека и окружающей среды, эффективного средства для борьбы с варроатозом.

Основная часть. Этиология заболевания. Пчелиные клещи (эктопаразиты) из рода *Varroa* (Oudemans, 1904) – представители семейства клещей *Varroidae* (рис. 2) паразитируют на медоносных пчелах рода *Apis* (Linnaeus, 1758) [3].

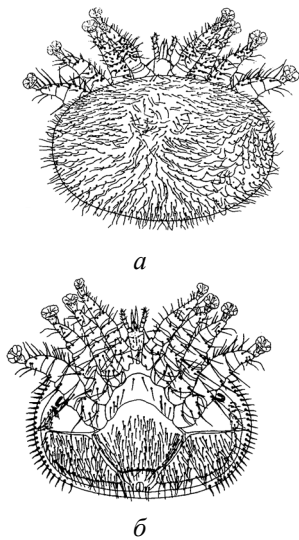


Рис. 2. Самка *Varroa destructor* [3, 4]:
а – вид сверху; б – вид снизу

Клещ распространился из Азии [5] и в настоящее время присутствует практически во всех странах, где разводят медоносных пчел. На сегодняшний день известно 6 видов из двух родов этих клещей. Интересным фактом является то, что некоторые из них паразитируют только на определенных видах пчел, а другие, например *V. destructor*, встречаются на всех медоносных пчелах, по всему ареалу их обитания.

В работе [3] показано, что на китайской восковой пчеле *Apis cerana cerana* в Приморском крае были обнаружены два вида паразитических клещей: *V. destructor* и *V. underwoodi*, в то время как на медоносной пчеле *A. mellifera* выявили наличие лишь *V. destructor*.

Самка клеща коричневого цвета (рис. 2), длиной 1,0–1,6 мм, шириной 1,5–1,9 мм. Тело покрыто щетинками, имеет колпачко-сосущий ротовой аппарат, 4 пары конечностей. Самец молочно-белого цвета или желтоватый, длиной 0,8–1,1 мм, шириной 0,6–0,9 мм. После спаривания погибает [2].

Основными источниками заражения являются: пораженные клещом пчелиные семьи, бродячие рои [2]. Клещи поражают личинки и взрослых пчел, питаются их гемолимфой [5, 6], прокалывая хитиновый покров пчелы.

Эктопаразит является переносчиком многих возбудителей бактериальных, вирусных и грибковых инфекций, вызывая смешанные заболевания пчелиных семей.

Как известно [3, 6], клещи появляются на 3–4 год содержания *Apis cerana cerana*. Клинические изменения в пчелиной семье становятся заметными при поражении клещом от 20 до 30% семьи.

Основное местонахождение клещей – печатный расплод и молодые внутриульевые пчелы. Трутневый расплод поражается в среднем в 10 раз больше и чаще, чем пчелиный. На рис. 3 представлена фотография воскоперговой крошки со дна ульев с погибшими клещами.

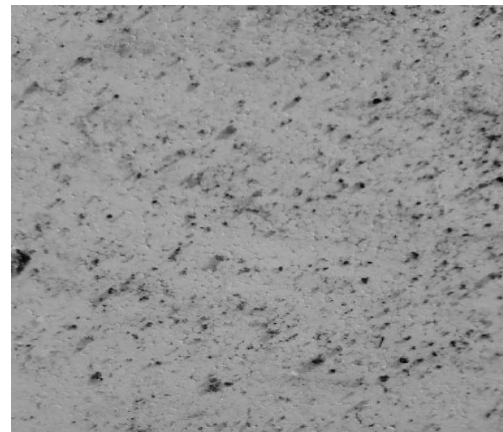


Рис. 3. Воскоперговая крошка со дна ульев с погибшими клещами

Пораженность клещом определяют из расчета на 100 пчел, %: слабая – менее 2, средняя – до 4, сильная – более 4. В случае обнаружения поражения пчелиных семей обработку нужно проводить ежегодно, чтобы не допустить заклещенность более 4% [7].

Важным вопросом является своевременное обнаружение и правильный подсчет клещей в пчелиных семьях.

Существуют гуманные и негуманные (умерщвление исследуемых особей пчел) методы подсчета [8]. Например, хорошо себя зарекомендовали такие гуманные методы, как тест с сахарным рулетом и инъекция углекислого газа [7].

Меры борьбы с варроатозом. На рис. 4 представлена классификация способов борьбы с варроатозом. Самым простым способом является применение карантинных мероприятий: дезакаризация ульев, инвентаря, запрет на перемещение пчел. Если выдержать инвентарь и пустые ульи в течение 35 сут, клещи погибнут [6].

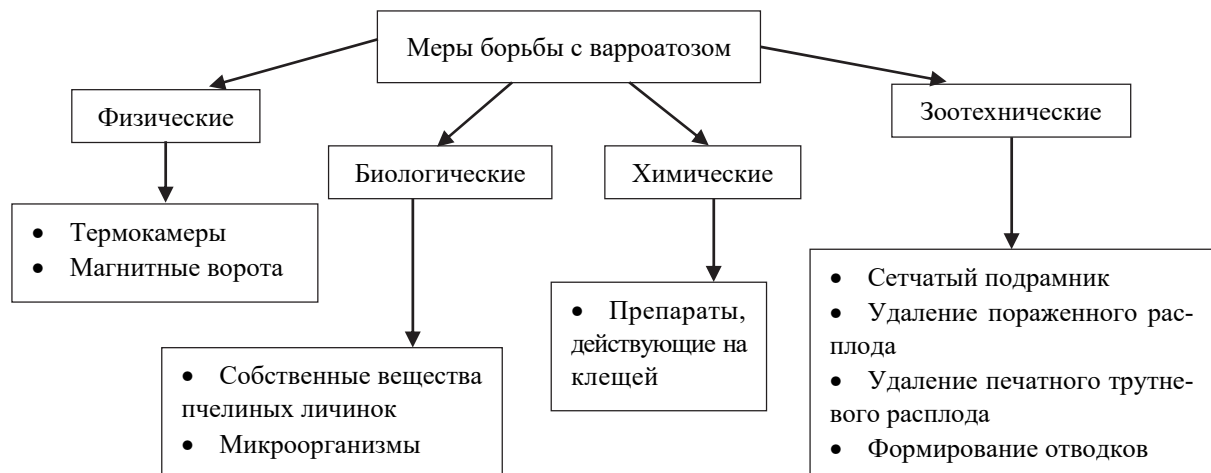


Рис. 4. Меры борьбы с варроатозом

Физические и зоотехнические способы борьбы заключаются в использовании особенности поведения самок клеща, которые предпочитают откладывать яйца в трутневые ячейки. Поэтому удаление трутневого расплода позволяет удалять клещей (биологическая ловушка) [2].

Препараты для борьбы с Varroa. Существует большое количество различных способов и препаратов для борьбы в варроатозом. Однако, как указано в работе [5], в некоторых регионах Южной Европы клещ выработал устойчивость к наиболее часто применяемым для борьбы с ним продуктам. Поэтому важным условием является постоянная замена препаратов. Один препарат может быть эффективен только в течение 2–3 лет.

Способ, который следует применять в каждом конкретном случае лечения пчелиной семьи, зависит от многих факторов: степень поражения улья, состояние пчелиной семьи и др. Например, при слабом заражении пчелиной семьи проводят простое окуривание феноксиазинном [2].

Одним из самых эффективных средств борьбы с клещом считается муравьиная кислота. Пары кислоты в определенной концентрации вызывают гибель клещей, но, что важно, не наносят вреда пчелам [9, 10]. Кроме того, данная кислота обладает бактерицидными и фунгицидными свойствами, что позволяет еще излечить пчел от различных заболеваний, например аскофероза и др. В настоящее время выпускается препарат «Муравьишка», содержащий в качестве действующего вещества муравьиную кислоту (85%) и гелеобразователь. По внешнему виду препарат представляет собой бесцветный полупрозрачный гель. Однако данным препаратом не рекомендуется обрабатывать семьи пчел силой менее 5 улочек, а также дополнительные сложности заключаются в том, что работать с препаратом можно только в резиновых перчатках и в марлевой повязке.

Установлено [10], что муравьиная кислота в сочетании со щавелевой кислотой может

использоваться для повышения эффективности акарицида против *V. destructor* у *A. mellifera*.

Проанализировав современный рынок препаратов для борьбы с варроатозом, обнаружили, что основными действующими веществами препаратов являются: амитраз (бипин), перитроиды (флуметрине (байварол), флувалинатине (апистан) и акринатрине (габон)), кумафос (перицин), бромпропилат (фольбекс ВА), феноксиазин, органические кислоты (щавелевая, муравьиная, молочная), тимол, малактион, цимиазолгидрохлорид, хлорфенвинфос, фенпироксимат и другие родственные соединения [9–14]. Однако частое применение синтетических препаратов приводит к загрязнению продукта пчеловодства, а передозировка может вызвать гибель пчел. Кроме того, в органическом пчеловодстве использование синтетических препаратов запрещено.

Для снижения негативного воздействия химических веществ препаратов предлагается применять, например, хитозан [14].

Другим эффективным способом борьбы с варроатозом является использование самих пчел для лечения. Так, было установлено, что личинки пчел, зараженные клещом, способны вырабатывать химические вещества, которые препятствуют распространению заболевания по улью.

Интересной разработкой является применение грибов *Hirsutella thompsonii* и *Metarhizium anisopliae* для лечения варроатоза, так как они поражают присоски клеща, что позволяет достичь 90%-ной его гибели, при этом необходимо отметить, что данные грибы безопасны для всех стадий развития пчел [15, 16].

В другой работе [17] приведены данные о том, что ученым удалось выделить бактериальные штаммы, которые вызывают гибель клещей в улье.

Если возникла острая необходимость быстрой обработки с последующим использованием ульев и инвентаря, их можно обработать сернистым газом или бромистым метилом, раствором уксусной кислоты и формалином [2].

Однако, как было отмечено выше, необходимо учитывать, что химические препараты в итоге могут накапливаться в меде, поэтому большое внимание уделяется разработке методов применения препаратов на основе растительного сырья для борьбы с варроатозом. В настоящее время используют следующие растения: чабрец (тимьян), чабор, пижму, ромашку, ель, багульник, календулу, табак, папоротник, кору дуба, красный перец и др. [18–20].

Установлено [5, 18, 21], что с различными заболеваниями в пчелиных ульях эффективно удаётся бороться с помощью эфирного масла. Примерами компонентов эфирных масел, которые могут использоваться для борьбы с клещом, являются монотерпены (ментол, гарианиол, тимол, мирцен, цитраль, лимонен, карен, камфора, эвгенол), природные масла (лимонное масло, эвкалиптовое масло). Наиболее предпочтительными являются монотерпены (в частности, тимол).

Например, в патенте [5] представлена разработка гелеобразного состава с замедленным выделением действующих веществ. Состав содержит эфирное масло и загуститель, не оказывающий на пчел негативного влияния. В качестве компонентов-загустителей применяют полимеры акриловой кислоты (карбоксиполиметилены, карбоксивинилполимеры, или карбомеры), карбоксиметилцеллюлозы, ацетаты поливиниловых спиртов, длинноцепные соли аммония, гидрофильные полисахариды, производные целлюлозы.

Способ, основанный на постепенном высвобождении вещества, позволяет поддерживать постоянной концентрацию эфирного масла в среде обитания пчел. При этом время действия препарата может быть 4–6 недель, что позволяет в течение всего репродуктивного цикла клеща оказывать на него воздействие.

Как было отмечено выше, тимол используют для борьбы с варроатозом, но при добавлении вещества в кристаллической, порошкообразной, жидкой форме эффективность воздействия на клещей очень сильно зависит от характеристик окружающей среды (температура, влажность и др.) [5]. Поэтому прибегают либо к многократной обработке, либо к использованию высоких концентраций, но эти способы не однозначны, так как могут привести к вылету пчелиной семьи из улья или гибели личинок пчел.

Необходимо отметить, что независимо от способа, который был выбран для лечения варроатоза, предпочтительное время обработки популяции пчел – до или после основного сбора меда [5].

Препаратная форма. Существует серьезная проблема со способом обработки мест обитания пчел, поэтому предлагаются различные варианты (например, полоски, пропитанные акарицидным веществом для размещения в межрамочном

пространстве; термические полоски поджигают и в тлеющем виде размещают в нижнем лотке; деревянные полоски; аэрозольная упаковка; эмульсии; порошки; таблетки, которые можно сжигать; в виде пластикового лотка, наполненного гелем или полосками геля, гранулами геля, таблетками) [2, 5].

Хорошо себя зарекомендовали препараты с замедленным выделением действующего вещества. Данный эффект достигается благодаря использованию различных загустителей в концентрации 0,1–1,5% от общей массы состава. Концентрацию предпочтительно подбирать из следующих условий: желаемая концентрация действующего вещества в среде обитания пчел, размер среды обитания.

Как было указано выше, одним из перспективных направлений борьбы с варроатозом является создание препаратов растительного происхождения, действующими веществами в которых являются эфирные масла, в частности тимол. Данные препараты имеют очевидное преимущество перед другими – безопасность. Поэтому целью нашей работы было разработать растительный препарат с основным действующим веществом тимолом.

Тимол и методы его определения. Тимол – вещество, которое применяется в медицинской практике в качестве противоглистного, антимикробного, противовоспалительного, отхаркивающего, дезинфицирующего и антисептического средства [3, 7].

Тимол обнаружен в таких лекарственных растениях, как тимьян обыкновенный, тимьян ползучий, душица, плоды ажгона и др. [21, 22].

Интересным фактом является то, что растительное сырье, например, одуванчика лекарственного, собранное на хорошо освещенном участке, содержит больше тимола по сравнению с сырьем с затемненного участка [23]. Таким образом, важным фактором считается определение содержания действующего вещества в растительном сырье, которое в дальнейшем будет использоваться для получения препарата.

Важной задачей является правильный выбор метода количественного определения тимола в разрабатываемом препарате. По литературным данным известно, что содержание тимола можно определить методом прямого титрования раствором калия бромата [6], в эфирных маслах – методом перегонки с водяным паром [22, 23], однако данный метод требует длительной подготовки и сопровождается потерей эфирного масла. Еще один из способов заключается в определении тимола в лекарственном растительном сырье путем экстракции 96%-ным этиловым спиртом, осаждении сопутствующих веществ 10%-ным раствором ацетата свинца, фильтровании и спектрофотометрическом измерении оптической плотности раствора при длине волны 272 нм [24].

Установлено, что для растворов тимола в 96%-ном этиловом спирте выполняется закон Бугера – Ламберта – Бера в пределах 0,4–25,0 мкг/мл. В качестве стандарта для количественного определения используют спиртовые растворы тимола. При проведении истощающей экстракции 96%-ным этиловым спиртом в раствор переходят, помимо тимола, следующие вещества: карвакрол, дубильные вещества, нефенольная фракция, содержащая в основном *n*-цимол, терпинен, терпинол, борнеол, сесквитерпен, цингиберен, урсоловую и олеоноловую кислоты, флавоноиды. Однако эти вещества, мешающие спектрофотометрическому определению, осаждают с помощью раствора ацетата свинца [22], как было указано выше.

Экспериментальная часть. На первом этапе исследований при разработке растительной композиции для борьбы с варроатозом было выбрано два вида растений: пихта сибирская (*Abies sibirica*) и укроп пахучий (*Anethum graveolens*).

Определение тимола проводили в соответствии со способом, изложенным в [22].

Экстрактивные вещества, сумму флавоноидов и другие фармакогностические показатели растительного сырья определяли в соответствии с ГФ РБ Т. II.

Жидкая форма растительной композиции (экстракт в ампулах). Композицию получали с использованием 40%-ной водно-спиртовой смеси с соотношением экстрагент : сырье – 2 : 1 и укроп пахучий : пихта сибирская – 70 : 30.

Из смеси растительного сырья методом истощающей экстракции было получено 4 экстракта (рис. 5), в которых определили содержание различных биологически активных веществ (БАВ). Результаты представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что на первых этапах экстракт получается более яркого, насыщенного цвета. В ходе анализа полученных данных установлено, что тимол извлекается при каждом цикле экстракции приблизительно в равных количествах, поэтому можно предположить, что для полного истощения сырья по тимолу следует проводить максимальное количество циклов.

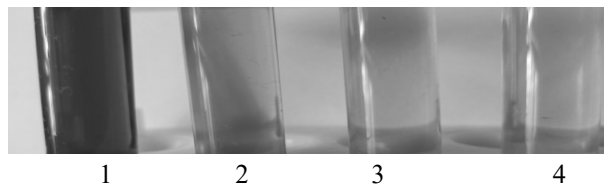


Рис. 5. Истощающая экстракция смеси растительного сырья (цифра – цикл экстракции)

Однако экономически это будет неоправданно, так как впоследствии необходимо удалить из экстракта этиловый спирт, а объем, получаемого экстракта, при увеличении количества циклов растет пропорционально.

Для оценки антимикробной активности разрабатываемой композиции образцы после каждого цикла экстракции подвергали анализу. В результате установили, что только экстракт после первой экстракции обладал данной активностью по отношению к штаммам *Escherichia coli*, *Tetracoccus* sp. (штаммы из коллекции кафедры биотехнологии БГТУ).

Таким образом, на основании проведенных исследований для получения жидкой формы препарата использовали однократную экстракцию.

Полученный экстракт растительного сырья упарили до отрицательной реакции на этиловый спирт. Содержание БАВ в конечном препарате в пересчете на растительное сырье осталось неизменным. Экстракт запаляли в ампулы. Спирт был удален, так как данное вещество действует на пчел возбуждающе и приносит вред всей пчелиной семье.

Твердая форма растительной композиции (лиофилизированный порошок, нанесенный на древесный носитель). На рис. 6 представлена другая форма разработанной растительной композиции, а именно: древесная щепка, пропитанная экстрактом растительной композиции и высушенная с помощью лиофильной сушилки.

Пропитка осуществлялась следующим образом: щепка ольхи толщиной не более 1,0 мм погружалась в упаренный экстракт растительной композиции, образцы сушили с помощью лиофильной сушилки (Cool Safe 100-9 PRO, Дания).

Таблица 1

Результаты определения содержания БАВ в экстрактах

Определяемый параметр	Этап экстракции			
	4	3	2	1
Тимол, %	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,02
Экстрактивные вещества, %	1,6 ± 0,8	2,9 ± 0,5	6,6 ± 0,8	26,6 ± 0,7
Сумма флавоноидов, %	н/д	н/д	н/д	0,21 ± 0,05

Примечание. н/д – в образце не детенируется.



Рис. 6. Опытные конструкции, изготовленные из древесной щепы, обработанной экстрактом растительной композиции

На рис. 7 представлены микрофотографии образцов щепы с нанесенным на них препаратом. Данные получены с использованием настольного сканирующего электронного микроскопа JSM-7000 с интегрированной системой элементного микроанализа. На микрофотографиях видно, что экстракт растительной композиции в процессе лиофильной сушки адсорбировался на волокнах древесины.

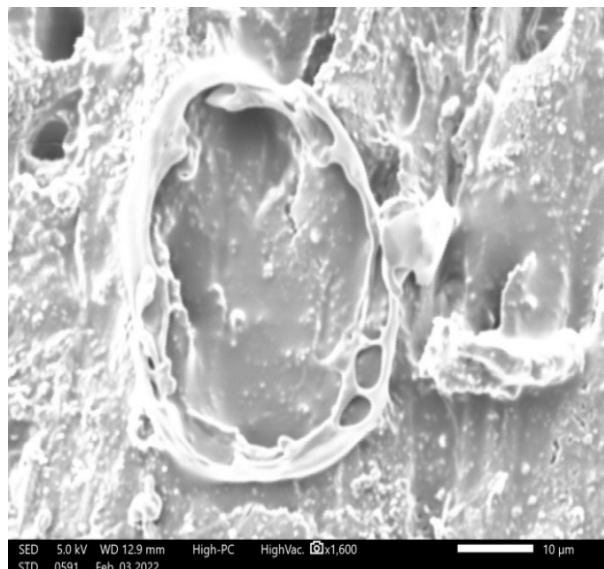
Для изучения влияния разработанной растительной композиции была создана экспериментальная пасека медоносной пчелы в Слуцком районе, Минской области, д. Белая Лужа и там было размещено три улья. На пасеке с ранней весны до поздней осени (март – ноябрь) проводились осмотры семей в ульях и все необходимые пчеловодные работы по содержанию пчел. В зимний период периодически наблюдали за состоянием зимовки пчелиных семей.

Результаты исследований и их обсуждение.

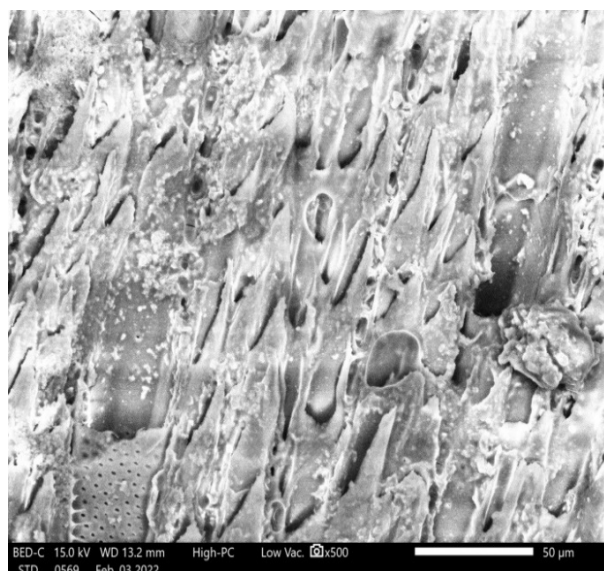
Для учета осыпи клеща в улье после использования растительной композиции служил поддон гигиенического дна.

Результаты эффективности действия растительной композиции (лиофилизированный порошок, нанесенный на древесный носитель) на клеща представлены в табл. 2.

Следует отметить, что эффективность действия данного препарата на паразитического клеща ниже, чем у химических аналогов, но в сравнении с другими натуральными препаратами этот показатель достаточно высокий.



a



б

Рис. 7. Образцы древесной щепы, обработанной экстрактом растительной композиции: *a* – увеличение в 1600 раз; *б* – увеличение в 500 раз

Неоспоримым преимуществом разработанного препарата является то, что он не оказывает отрицательного воздействия на жизнедеятельность пчел. Следовательно, данный метод обработки, как и прочие натуральные препараты, можно использовать в любое время пчеловодного сезона, и это не приведет к снижению качества меда и не окажет вредного воздействия на пчелиную семью.

Таблица 2

Эффективность действия растительной композиции на пчелиные семьи

Показатель	Композиция		Контроль		Биологическая эффективность, %
	1	2	1	2	
Длительность обработки, недель					
Количество обнаруженных мертвых клещей, шт.	111 ± 10	88 ± 10	3 ± 2	8 ± 3	97 ± 5

Заключение. Разработки, описанные в данной работе, относятся к вопросам борьбы с заболеваниями медоносных пчел (*Apis mellifera carnica*). Варроатоз – инвазивное заразное заболевание пчел, вызванное деятельностью клеща *Varroa destructor*. Данное заболевание при бесконтрольном течении может привести к гибели пчелиной семьи.

Сложность борьбы обусловлена повсеместным распространением возбудителя и хорошими адаптационными приспособлениями клеща, выработанными за десятилетия борьбы с ним. На основе проведенного литературного обзора было выбрано растительное сырье, проявившее себя в качестве эффективного средства для борьбы с варроатозом.

Для дальнейшей работы были отобраны укроп пахучий (*Anethum graveolens*) и пихта сибирская (*Abies sibirica*). На основе данного сырья были разработаны несколько форм растительной композиции (экстракт в ампулах, лиофилизированный порошок, нанесенный на древесный носитель).

В результате проведенных исследований данный метод обработки можно рекомендовать для лечения и профилактики варроатоза пчел, так как данная композиция не оказывает раздражающего эффекта на пчелиную семью. Учитывая

то, что положительный результат от использования разработанной композиции невозможно получить мгновенно, требуется помещать подготовленную конструкцию из щепы, обработанную растительной композицией, в гнездо на определенное время (для получения минимального результата следует помещать не менее чем на одну неделю). Однако необходимо отметить, что данный метод обработки можно применить в любое время года, не боясь потерять мед. Щепу из ольхи можно заменить любыми другими, не пахнущими и не смолистыми породами древесины.

Дальнейшая работа будет направлена на сравнение эффективности действия разработанной растительной композиции в разных формах (экстракт в ампулах и лиофилизированный порошок, нанесенный на древесную щепу) на клеща, а также на сравнение биологической эффективности разработанной композиции с существующими синтетическими аналогами.

Благодарности. Авторы выражают благодарность сотрудникам компании JEOL RUS за полученные с помощью оборудования компании фотографии изучаемых образцов.

Авторы признательны рецензентам за их вклад в экспертную оценку работы.

Список литературы

1. Современная Классификация болезней пчел. URL: <https://studfile.net/preview/8886052/page:63/> (дата обращения: 25.01.2022).
2. Киреевский И. Р. Болезни пчел. Донецк: Сталкер, 2006. 303 с.
3. Кузнецов В. Н., Лелей А. С. О паразитировании клещей рода *Varroa oudemans*, 1904 (*Acari: Varroidae*) на китайской восковой пчеле *Apis cerana cerana fabricius*, 1793 (*Hymenoptera: Apidae*) в Приморском крае // Чтения памяти Алексея Ивановича Куренцова. 2005. Вып. XVI. С. 39–45.
4. Гельминтозы пчел. URL: <https://studfile.net/preview/8886052/page:72/#102> (дата обращения: 25.01.2022).
5. Гелеобразный состав с замедленным выделением и способ для борьбы с заражением семей медоносных пчел клещами: пат. RU 2225727 / М. Уоткинс. Опубл. 20.11.2000. URL: <https://patentimages.storage.googleapis.com/ea/e9/43/1dcb541ec4a3df/RU2225727C2.pdf> (дата обращения: 16.01.2022).
6. Ивановская А. М., Воронин А. В., Серякова А. Н. Количественный анализ лекарственных средств органической природы. Самара: Изд-во «ФГБОУ ВО СамГМУ Минздрава РФ», 2018. 88 с.
7. Comparison of Two Diagnostic Techniques for the *Apis mellifera* Varroosis: Strengths, Weaknesses and Impact on the Honeybee Health / R. Bava [et al.] // *Veterinary Sciences*. 2022. Vol. 9 (7). DOI: 10.3390/vetsci9070354.
8. More than sixty years living with *Varroa destructor*: a review of acaricide resistance / G. A. Mitton [et al.] // *International Journal of Pest Management*. 2022. DOI: 10.1080/09670874.2022.2094489.
9. Белякова О. В. Умные самоделки для пчеловодов: это просто! Ростов н/Д: Феникс, 2007. 155 с.
10. Pietropaoli M., Formato G. Formic acid combined with oxalic acid to boost the acaricide efficacy against *Varroa destructor* in *Apis mellifera* // *Journal of Apicultural Research*. 2022. Vol. 61 (3). P. 320–328. DOI: 10.1080/00218839.2021.1972634.
11. Domatsky A. N., Domatskaya T. F. Effectiveness of oxalic acid in varroosis in the apiaries of Tyumen Region, Russia // *Ukrainian Journal of Ecology*. 2018. Vol. 8 (4). P. 143–147.
12. Domatskaya T. F., Domatsky A. N. Study of fluvalinate residues in honey and wax after treatment of bee colonies in varroosis // *Ukrainian Journal of Ecology*. 2019. Vol. 9 (2). P. 28–32.
13. Domatskaya T. F., Domatsky A. N. Study of effectiveness of lactic acid at varroosis in the apiaries of Tyumen region, Russia // *Ukrainian Journal of Ecology*. 2020. Vol. 10 (5). P. 155–159. DOI: 10.15421/2020_223.
14. The Use of Chitosan to Reduce the Negative Impact of Chemicals on Bees Based on the Example of Amitraz / A. I. Albulov [et al.] // *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2022. Vol. 58 (3). P. 343–345. DOI: 10.1134/S0003683822030036.

15. Kanga L. H., James R. R., Boucias D. G. The *Hirsutella thompsonii* and *Metarhizium anisopliae* as potential microbial control agents of *Varroa destructor*, a honey bee parasite // Journal of Invertebrate Pathology. 2002. Vol. 81 (3). P. 175–184. DOI: 10.1016/S0022-2011(02)00177-5.
16. Entomopathogenic Fungi for Pests and Predators Control in Beekeeping / R. Bava [et al.] // Veterinary Sciences. 2022. Vol. 9 (2). DOI: 10.3390/vetsci9020095.
17. Usta M. Isolation and determination of bacterial microbiota of *Varroa destructor* and isolation of *Lysinibacillus* sp. from it // Egyptian Journal of Biological Pest Control. 2021. Vol. 31 (1). DOI: 10.1186/s41938-021-00482-7.
18. Karimi P., Malekifard F., Tavassoli M. Medicinal plant essential oils as promising Anti-Varroa agents: Oxidative/nitrosative screens // South African Journal of Botany. 2002. Vol. 148. P. 344–351. DOI: 10.1016/j.sajb.2022.05.003.
19. Acaricidal activity of *Mentha suaveolens* subsp. *timija*, *Chenopodium ambrosioides*, and *Laurus nobilis* essential oils, and their synergistic combinations against the ectoparasitic bee mite, *Varroa destructor* (Acari: Varroidae) / A. Aglagane [et al.] // Journal of Apicultural Research. 2022. Vol. 6 (1). P. 9–18. DOI: 10.1080/00218839.2021.1898787.
20. Efficiency of natural spruce extract against varroaosis in organic beekeeping / L. D. Romanchuk [et al.] // Ukrainian Journal of Ecology. 2020. Vol. 10 (6). P. 38–41. DOI: 10.15421/2020_254.
21. Study of effectiveness of lactic acid at varroaosis in the apiaries of Tyumen region, Russia Green Veterinary Pharmacology for Honey Bee Welfare and Health: *Origanum heracleoticum* L. (Lamiaceae) Essential Oil for the Control of the *Apis mellifera* Varroaosis / F. Castagna [et al.] // Veterinary Sciences. 2022. Vol. 9 (3). DOI: 10.3390/vetsci9030124.
22. Способ количественного определения тимола в лекарственном растительном сырье: пат. RU 2025717 / А. В. Мазулин, В. В. Петренко, Н. А. Калошина. Оpubл. 30.12.1994. URL: <https://patentimages.storage.googleapis.com/1f/a2/47/608b35b4187521/RU2025717C1.pdf> (дата обращения: 17.01.2022).
23. Шендерова Е. С. Количественное определение тимола в листьях одуванчика лекарственного. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=36936092> (дата обращения: 02.02.2022).
24. Коренман И. М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1975. 358 с.

References

1. Modern Classification of diseases of bees. Available at: <https://studfile.net/preview/8886052/page:63/> (accessed 25.01.2022) (In Russian).
2. Kireevskiy I. R. *Bolezni pchel* [Diseases of bees]. Donetsk, Stalker Publ., 2006. 303 p. (In Russian).
3. Kuznetsov V. N., Lelei A. S. On the parasitism of mites of the genus *Varroa oudemans*, 1904 (Acari: Varroidae) on the Chinese wax bee *Apis cerana cerana fabricius*, 1793 (Hymenoptera: Apidae) in the Primorye Territory. *Chteniya pamyati Alekseya Ivanovicha Kurentsova* [Readings in memory of Alexei Ivanovich Kurentsov], 2005, issue XVI, pp. 39–45 (In Russian).
4. Helminthiasis of bees. Available at: <https://studfile.net/preview/8886052/page:72/#102> (accessed 25.01.2022) (In Russian).
5. Watkins M. Delayed release gel formulation and method for controlling mite infestation of honey bee colonies. Patent RU 2225727, 2000. Available at: <https://patentimages.storage.googleapis.com/ea/e9/43/1dcb541ec4a3df/RU2225727C2.pdf> (accessed 16.01.2022) (In Russian).
6. Ivanovskaya A. M., Voronin A. V., Seryakova A. N. *Kolichestvennyy analiz lekarstvennykh sredstv organicheskoy prirody*. [Quantitative analysis of drugs of organic nature]. Samara, Izdatel'stvo "FGBOU VO SamGMU Minzdrava RF" Publ., 2018. 88 p. (In Russian).
7. Bava R., Castagna F., Carresi C., Cardamone A., Federico G., Roncada P., Palma E., Musella V., Britti D. Comparison of Two Diagnostic Techniques for the *Apis mellifera* Varroaosis: Strengths, Weaknesses and Impact on the Honeybee Health. *Veterinary Sciences*, 2022, vol. 9 (7). DOI: 10.3390/vetsci9070354.
8. Mitton G. A., Meroi A. F., Cooley H., Fernandez de L. G., Eguaras M. J., Ruffinengo S. R., Maggi M. D. More than sixty years living with *Varroa destructor*: a review of acaricide resistance. *International Journal of Pest Management*, 2022. DOI: 10.1080/09670874.2022.2094489.
9. Belyakova O. V. *Umnyye samodelki dlya pchelovodov: eto prosto!* [Smart DIY for beekeepers: it's easy!] Rostov n/D, Feniks Publ., 2007. 155 p. (In Russian).
10. Pietropaoli M., Formato G. Formic acid combined with oxalic acid to boost the acaricide efficacy against *Varroa destructor* in *Apis mellifera*. *Journal of Apicultural Research*, 2022, vol. 61 (3), pp. 320–328. DOI: 10.1080/00218839.2021.1972634.
11. Domatsky A. N., Domatskaya T. F. Effectiveness of oxalic acid in varroaosis in the apiaries of Tyumen Region, Russia. *Ukrainian Journal of Ecology*, 2018, vol. 8 (4), pp. 143–147.

12. Domatskaya T. F., Domatsky A. N. Study of fluvalinate residues in honey and wax after treatment of bee colonies in varroatosis. *Ukrainian Journal of Ecology*, 2019, vol. 9 (2), pp. 28–32.

13. Domatskaya T. F., Domatsky A. N. Study of effectiveness of lactic acid at varroatosis in the apiaries of Tyumen region, Russia. *Ukrainian Journal of Ecology*, 2020, vol. 10 (5), pp. 155–159. DOI: 10.15421/2020_223.

14. Albulov A. I., Frolova M. A., Zelinskaya E. I., Eliseev A. K. The Use of Chitosan to Reduce the Negative Impact of Chemicals on Bees Based on the Example of Amitraz. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2022, vol. 58 (3), pp. 343–345. DOI: 10.1134/S0003683822030036.

15. Kanga L. H., James R. R., Boucias D. G. The *Hirsutella thompsonii* and *Metarhizium anisopliae* as potential microbial control agents of *Varroa destructor*, a honey bee parasite. *Journal of Invertebrate Pathology*, 2002, vol. 81 (3), pp. 175–184. DOI: 10.1016/S0022-2011(02)00177-5.

16. Bava R., Castagna F., Piras C., Musolino V., Lupia C., Palma E., Britti D., Musella V. Entomopathogenic Fungi for Pests and Predators Control in Beekeeping. *Veterinary Sciences*, 2022, vol. 9 (2). DOI: 10.3390/vetsci9020095.

17. Usta M. Isolation and determination of bacterial microbiota of *Varroa destructor* and isolation of *Lysinibacillus* sp. from it. *Egyptian Journal of Biological Pest Control*, 2021, vol. 31 (1). DOI: 10.1186/s41938-021-00482-7.

18. Karimi P., Malekifard F., Tavassoli M. Medicinal plant essential oils as promising Anti-Varroa agents: Oxidative/nitrosative screens. *South African Journal of Botany*, 2002, vol. 148, pp. 344–351. DOI: 10.1016/j.sajb.2022.05.003.

19. Aglagane A., Laghzaoui El-M., Soulaïmani B., Er-Rguibi O., Abbad A., Mouden E. H. E., Aourir M. Acaricidal activity of *Mentha suaveolens* subsp. timija, *Chenopodium ambrosioides*, and *Laurus nobilis* essential oils, and their synergistic combinations against the ectoparasitic bee mite, *Varroa destructor* (Acari: Varroidae). *Journal of Apicultural Research*, 2022, vol. 6 (1), pp. 9–18. DOI: 10.1080/00218839.2021.1898787.

20. Romanchuk L. D., Lisohurska O. V., Furman S. V., Lisohurska D. V., Kryvyi M. M., Skydan O. V. Efficiency of natural spruce extract against varroatosis in organic beekeeping. *Ukrainian Journal of Ecology*, 2020, vol. 10 (6), pp. 38–41. DOI: 10.15421/2020_254.

21. Castagna F., Bava R., Piras C., Carresi C., Musolino V., Lupia C., Marrelli M., Conforti F., Palma E., Britti D., Musella V. Study of effectiveness of lactic acid at varroatosis in the apiaries of Tyumen region, Russia Green Veterinary Pharmacology for Honey Bee Welfare and Health: *Origanum heracleoticum* L. (Lamiaceae) Essential Oil for the Control of the *Apis mellifera* Varroatosis. *Veterinary Sciences*, 2022, vol. 9 (3). DOI: 10.3390/vetsci9030124.

22. Mazulin A. V., Petrenko V. V., Kaloshina N. A. Method for the quantitative determination of thymol in medicinal plant materials. Patent RU 2025717, 1994. Available at: <https://patentimages.storage.googleapis.com/1f/a2/47/608b35b4187521/RU2025717C1.pdf> (accessed 17.01.2022) (In Russian).

23. Shenderova E. S. Quantitative determination of thymol in dandelion leaves. Available at: <https://elibrary.ru/item.asp?id=36936092> (accessed 02.02.2022) (In Russian).

24. Korenman I. M. *Fotometricheskij analiz. Metody opredeleniya organicheskikh soedineniy*. [Photometric analysis. Methods for the determination of organic compounds]. Moscow, Khimiya Publ., 1975. 358 p. (In Russian).

Информация об авторах

Манулик Кирилл Денисович – учащийся. Национальный детский технопарк (220086, г. Минск, ул. Славинского, 12, Республика Беларусь). E-mail: kirillmanulik@gmail.ru

Флюрик Елена Андреевна – кандидат биологических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: FlurikE@mail.ru

Григорьева Людмила Григорьевна – учитель биологии, квалификационная категория учитель-методист. ГУО «Гимназия № 146 г. Минска» (220116, г. Минск, пр-т Газеты «Правда», 48, Республика Беларусь). E-mail: grigorievalg@mail.ru

Information about the authors

Manulik Kiryl Denisovich – student. National Children’s Technopark (12, Slavinskogo str., 220086, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kirillmanulik@gmail.ru

Flyurik Elena Andreevna – PhD (Biology), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: FlurikE@mail.ru

Grigoryeva Lyudmila Grigoryevna – teacher (Biology), teacher-methodologist. State Educational Establishment “Gymnasium no. 146 of Minsk” (48, Gazety “Pravda” Ave., 220116, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grigorievalg@mail.ru

Поступила 28.11.2022

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ, БИОТЕХНОЛОГИИ	5
Шачек Т. М., Зеленкова Е. Н., Травкина С. Г., Пенкрат А. С., Мешкова А. С. Планирование эксперимента при оценке сроков годности пищевой продукции	5
Дьякова Г. Н., Смеян В. Е., Кордикова Е. И. 3D-сканирование и последующее изготовление анатомических моделей методами аддитивных технологий	15
Скаковский Е. Д., Тычинская Л. Ю., Шаченкова Л. Н., Латышев Д. Н., Богушевич С. Е., Ламоткин С. А. Анализ состава экстрактов белых грибов методами ЯМР и ГЖХ	21
Лебединская К. С., Крымская Т. П., Ламоткин С. А. Спектрофотометрический метод определения фармацевтической субстанции амброксола гидрохлорида в воздухе	30
Черная Н. В., Шашок Ж. С., Усс Е. П., Дашкевич С. А., Мисюров О. А. Повышение эффективности проклейки волокнистых суспензий в нейтральной и слабощелочной средах (обзор)	36
Черная Н. В., Герман Н. А., Чернышева Т. В., Мисюров О. А., Дашкевич С. А. Сравнение свойств образцов бумаги при использовании разработанных канифольных эмульсий и импортных аналогов	55
Черная Н. В., Герман Н. А., Чернышева Т. В., Мисюров О. А., Дашкевич С. А. Исследование гидрофобизирующего действия разработанных канифольных эмульсий на бумагу и картон	62
Игнатенко А. В. Оптико-редуктазный метод оценки состояния активного ила и анализ влияющих факторов	71
Логвинова Э. В., Болтовский В. С. Биоконсервация трудноосуемого растительного сырья	80
Логвинова Э. В., Болтовский В. С. Эффективность применения биохимического консерванта при заготовке кормов на основе растительного сырья	88
Боброва В. В., Прокопчук Н. Р., Ефремов С. А., Нечипуренко С. В. Применение углерод-кремнистого наполнителя в эластомерных композициях на основе комбинации каучуков	95
Кожемяко А. А., Куземкин Д. В., Гончар А. Н., Дубоделова Е. В., Шпак С. И. Применение поликарбоксилатных лигнинов в синтезе карбамидоформальдегидных смол	104
Боброва В. В., Прокопчук Н. Р., Ефремов С. А., Нечипуренко С. В. Биоконсервант для эластомерных композиций	112
Баранцева С. Е., Климош Ю. А., Гундилович Н. Н., Азаренко И. М., Поспелов А. В., Курилович М. А. Использование глауконитсодержащих вскрышных осадочных пород для получения стеклокерамических материалов	122
ГЕОЭКОЛОГИЯ	131
Манулик К. Д., Флюрик Е. А., Григорьева Л. Г. Растительная композиция для борьбы с варроатозом	131

CONTENTS

CHEMICAL ENGINEERING, BIOTECHNOLOGIES	5
Shachek T. M., Zelenkova E. N., Travkina S. G., Penkrat A. S., Meshkova A. S. Experimental design in shelf life evaluation of food products.....	5
Dyakova H. N., Smeyan V. E., Kordikova E. I. 3D scan and subsequent manufacturing anatomical models by methods of additive technologies	15
Skakovskii E. D., Tychinskaya L. Yu., Shachenkova L. N., Latyshevich D. N., Bogushevich S. E., Lamotkin S. A. Compositional analysis of porcini mushroom extracts by NMR and GLC methods	21
Lebedinskaya K. S., Krymskaya T. P., Lamotkin S. A. Spectrophotometric method for the determination of the pharmaceutical substance ambroxol hydrochloride in air	30
Chernaya N. V., Shashok Zh. S., Uss E. P., Dashkevich S. A., Misyurov O. A. Improving the efficiency of sizing of fiber suspensions in neutral and weak alkaline media (review).....	36
Chernaya N. V., Herman N. A., Chernysheva T. V., Misyurov O. A., Dashkevich S. A. Comparison of properties of paper samples in use of developed rosin emulsions and import analogues	55
Chernaya N. V., Herman N. A., Chernysheva T. V., Misyurov O. A., Dashkevich S. A. Study of the hydrophobizing action of the developed rosin emulsions on paper and cardboard.....	62
Ignatenko A. V. Optical reductase method for estimation an active sludge condition and analyses of influence factors	71
Logvinova E. V., Boltovskiy V. S. Bioconservation of hard-to-digest vegetable raw materials	80
Logvinova E. V., Boltovskiy V. S. The effectiveness of the use of a biochemical preservative in the preparation of feed based on vegetable raw materials.....	88
Bobrova V. V., Prokopchuk N. R., Efremov S. A., Nechipurenko S. V. Use of carbon-silicon filler in elastomer compositions based on a combination of rubbers.....	95
Kazhamiaka A. A., Kuzemkin D. V., Gonchar A. N., Dubodelova E. V., Shpak S. I. Applications of polycarboxylate lignins in the synthesis of urea-formaldehyde resins.....	104
Bobrova V. V., Prokopchuk N. R., Efremov S. A., Nechipurenko S. V. Biocomponent for elastomeric compositions	112
Barantseva S. E., Klimosh Yu. A., Hundzilovich M. M., Azarenko I. M., Pospelov A. V., Kurilovich M. A. Use of glauconite-containing overburden sedimentary rocks for producing glass-ceramic materials	122
GEOECOLOGY	131
Manulik K. D., Flyurik E. A., Grigoryeva L. G. Plant composition for fighting varroatosis	131

Редактор *Е. С. Ватечкина*
Компьютерная верстка *Е. А. Матейко, П. М. Никитина, В. А. Маркушевская*
Корректор *Е. С. Ватечкина*

Подписано в печать 15.02.2023. Формат 60×84¹/₈.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 16,6. Уч.-изд. л. 18,1.
Тираж 19 экз. Заказ 71.

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.